

**EIN CHROMATOGRAPHISCHES VERFAHREN
ZUR ERMITTLUNG VON VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN
IN SYSTEMEN UNTER HOHEN DRÜCKEN, DIE EINE
ÜBERKRITISCHE KOMPONENTE ENTHALTEN**

von
Jürgen Künzel

Erlangen 1979

1979 P 125

**EIN CHROMATOGRAPHISCHES VERFAHREN
ZUR ERMITTLUNG VON VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN
IN SYSTEMEN UNTER HOHEN DRÜCKEN, DIE EINE
ÜBERKRITISCHE KOMPONENTE ENTHALTEN**

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor - Ingenieur

vorgelegt
von
Jürgen Künzel

Erlangen 1979



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung : 6. 12. 1978

Tag der Promotion : 23. 2. 1979

Dekan : Prof. Dr. D. Seitzer

Berichterstatter : Prof. Dr. S. Peter
Prof. Dr. H. Hofmann

Herrn Prof. Dr. S. Peter, unter dessen Leitung diese Arbeit am Institut für Technische Chemie, Lehrstuhl für Technische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt wurde, danke ich ganz besonders für die Förderung meiner Arbeit und die wertvollen Anregungen bei der schriftlichen Ausarbeitung.

Für die Unterstützung durch meine Mitarbeiter und Kollegen am Institut bin ich sehr dankbar. Oft sind es nur kleine Denkanstöße, die eine weitere erfolgreiche Arbeit ermöglichen.

Meiner Frau danke ich für die Geduld während der Anfertigung der Dissertation und die Hilfe bei den Schreibarbeiten.

Erlangen, im Dezember 1978

Jürgen Künzel

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

Seite

1.	Gaschromatographische Methoden zur Bestimmung thermodynamischer Daten	
1.1	Einleitung und Literaturübersicht	
1.1.1	Verwendung von permanenten Gasen unter niedrigem Druck	1
1.1.2	Verwendung von permanenten Gasen unter höherem Druck	3
1.1.3	Verwendung von Überkritischen Gasen mit ausgeprägtem Realverhalten unter hohem Druck	5
1.2	Die Bestimmung von Verteilungskoeffizienten unter hohem Druck in Systemen, welche Überkritische Gase mit ausgeprägtem Realverhalten enthalten	6
2.	Die Verfahren zur Vermessung von Phasengleichgewichten unter Druck und ihre Anwendungsbereiche	
2.1	Analytische Methoden	
2.1.1	Statische Verfahren	8
2.1.2	Dynamische Verfahren	9
2.2	Synthetische Methoden	9
2.3	Untersuchungen mit Hilfe chromatographischer Verfahren	10
3.	Theoretische Grundlagen zur chromatographischen Ermittlung von Verteilungsgleichgewichten	
3.1	Die Modellvorstellungen des chromatographischen Vorganges	

3.1.1	Das diskontinuierliche Modell	13
3.1.2	Das kontinuierliche Modell	21
3.1.3	Andere Modelle zur Beschreibung des chromatographischen Vorganges	24
3.2	Grundlagen zur Ermittlung des Verteilungskoeffizienten aus Daten, die nach der chromatographischen Methode bestimmt wurden	28
3.3	Überprüfung der Anwendbarkeit der abgeleiteten Beziehungen zur Ermittlung des Verteilungskoeffizienten	30
4.	Beschreibung der Meßapparatur	
4.1	Gesamtaufbau	41
4.2	Die Druckerzeugung	44
4.3	Die Probenaufgabevorrichtung	46
4.4	Der Detektor	48
4.5	Entspannung und Messung des Gasstromes	50
5.	Durchführung der Messungen	
5.1	Vorbereitung der Apparatur	
5.1.1	Herstellung der stationären Phase	
5.1.1.1	Vorbehandlung und Belegen des Trägermaterials	53
5.1.1.2	Bestimmung der Menge an stationärer Phase auf dem Trägermaterial	
	Bestimmung des Glühverlustes	54
	Gaschromatographische Bestimmungen	55
5.1.2	Füllung der Säulen und Ermittlung der Trennstufenzahl	56
5.2	Messungen zur Ermittlung von Verteilungsgleichgewichten	

5.2.1	Versuche mit dem Fluidchromatographen	
5.2.1.1	Die eingespülte Probenmenge	58
5.2.1.2	Bestimmung des Retentionsvolumens	61
5.2.1.3	Konstanz der Versuchsbedingungen	
	Die Temperatur	64
	Der Druck	65
	Strom der mobilen Phase	65
5.2.1.4	Der Einfluß von Verunreinigungen in der Proben- substanz auf den nach fluidchromatographischen Methoden bestimmten Verteilungskoeffizienten	66
5.2.1.5	Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase	68
5.2.2	Messungen nach der statischen Methode	
5.2.2.1	Die Verteilung von Methan im System CO_2/CH_4 / Ölsäure bei geringen Methankonzentrationen	70
5.2.2.2	Die Löslichkeit von Kohlendioxid in Ölsäure bzw. Stearinsäure	71
5.2.2.3	Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Konzentration	74
5.3	Quantitative Bestimmungen mit dem Fluidchro- matographen am Beispiel des Systems Methan/ n-Decan	77
6.	Meßergebnisse	
6.1	Angewandte Beziehungen zur Ermittlung der K-Faktoren	
6.1.1	Berechnung des Volumenstroms der mobilen Phase unter Versuchsbedingungen	82
6.1.2	Berechnung des Kompressibilitätsfaktors	86
6.2	Zusammenfassung der Ergebnisse und Erläuterung der Tabellen	87

6.3	Graphische Darstellung der Ergebnisse	
6.3.1	Die K-Faktoren als Funktion des Druckes	92
6.3.2	Die K-Faktoren als Funktion der Temperatur	92
6.4	Diskussion der Ergebnisse	
6.4.1	Zur Druckabhängigkeit der K-Faktoren	93
6.4.2	Zur Temperaturabhängigkeit der K-Faktoren	96
6.4.3	Korrelationen für verschiedene Stoffgruppen	98
6.4.4	Vergleich der fluidchromatographisch gewonnenen Werte mit solchen, die nach der statischen Methode ermittelt wurden	100
6.5	Fehlerbetrachtung	101
7.	Ausblick	104
8.	Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole	106
9.	Literaturverzeichnis	109
10.	Anhang 1	
	Tabellen der Meßwerte	115
11.	Anhang 2	
	Graphische Darstellungen	141

Zusammenfassung

In neuerer Zeit werden die Möglichkeiten zur Stofftrennung schwerflüchtiger Substanzen mit Hilfe überkritischer komprimierter Gase intensiv untersucht. Sollen die Stofftrennungen im Gegenstrom als Vielstufenprozeß ausgeführt werden, so empfiehlt es sich, dem System aus überkritischem komprimierten Gas und den zu trennenden schwerflüchtigen Komponenten ein Schleppmittel zuzusetzen. Die Verteilung des Schleppmittels zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase ist dabei von besonderer Bedeutung.

Die zur experimentellen Untersuchung von Hochdruckphasengleichgewichten üblichen statischen und dynamischen Verfahren werden erörtert. In die Gruppe der dynamischen Verfahren ist auch die hier angewandte chromatographische Methode mit komprimierten überkritischen Phasen einzuordnen. Sie wird aber gesondert dargestellt, da sie eine Reihe von Besonderheiten gegenüber den anderen Verfahren zeigt. Die chromatographische Methode, bei der überkritische komprimierte Gase als mobile Phase verwendet werden, wird oft auch als fluidchromatographisches Verfahren bezeichnet. Die Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode für Phasengleichgewichtsmessungen unter Druck werden geprüft.

Eine Apparatur für Hochdruckphasengleichgewichtsmessungen nach der chromatographischen Methode wird beschrieben. Bei der Auslegung der Apparatur wurde auf eine genaue Messung und Konstanzhaltung der Betriebsparameter besonderer Wert gelegt. Es wurde ein speziell für die Fluidchromatographie geeigneter Flammenionisationsdetektor entwickelt.

Mit Hilfe des chromatographischen Verfahrens wurden die Verteilungskoeffizienten verschiedener Schleppmittel in Systemen mit komprimiertem Kohlendioxid als überkritischer Komponente und Ölsäure bzw. Stearinsäure als schwerflüchtige

Phase in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bestimmt. Die Untersuchungen wurden im Bereich von 20 bis 90 bar und 313 bis 363 K bei kleinen Konzentrationen des verteilten Stoffes durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengefaßt und größtenteils graphisch dargestellt.

Vergleiche mit Werten, die nach der statischen und der chromatographischen Methode bestimmt wurden, zeigen gute Übereinstimmung.

Weiterhin wurde die Anwendbarkeit der Fluidchromatographie für quantitativ-analytische Bestimmungen geprüft und gefunden, daß sie zur Untersuchung von Hochdruckphasengleichgewichten besondere Vorteile bietet.

Abschließend werden Vorschläge zur Verbesserung und Ergänzung der beschriebenen Apparatur gemacht, welche geeignet sind, der Fluidchromatographie weitere interessante Arbeitsbereiche zu erschließen.

1. Gaschromatographische Methoden zur Bestimmung thermodynamischer Daten

1.1 Einleitung und Literaturübersicht

1.1.1 Verwendung von permanenten Gasen unter niedrigem Druck

Die Gaschromatographie hat als präparatives Stofftrennverfahren und analytische Untersuchungsmethode aufgrund der hohen Trennleistung und der schnellen Durchführbarkeit weite Verbreitung gefunden. Seit den grundlegenden Arbeiten von Martin und Synge (10) und James und Martin (11) wurde von vielen Autoren über Erfolge bei der Bestimmung thermodynamischer Daten mit chromatographischen Methoden berichtet. Diese Entwicklung ist keineswegs abgeschlossen. Besonders geeignet ist die Gaschromatographie zum Studium der Eigenschaften von Systemen aus schwerflüchtigem Lösungsmittel oder Adsorbens (stationärer Phase), einer mäßig bis leicht flüchtigen Substanz (verteilte Probe) und einem Gas (mobile Phase). Die Arbeitsmethoden ergeben sich unmittelbar aus der Theorie der Gaschromatographie (10,11,35,36). Basis derartiger Untersuchungen sind genaue Messungen der Retentionsvolumina bzw. die Auswertung von Elutions- oder Durchbruchkurven.

Aufgrund der geringen benötigten Probenmengen lassen sich Verteilungs- bzw. Aktivitätskoeffizienten direkt bei angenähert unendlicher Verdünnung bestimmen (15,17,18,19,22, 23). Die Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten liefert die differentielle molare Verdampfungswärme aus der Lösung bei unendlicher Verdünnung (14,15,16). Gut geeignet sind gaschromatographische Methoden zur Bestimmung von Adsorptionswärmen und Adsorptionsisothermen (41).

Zur Ermittlung der Adsorptionswärmen gelten dieselben Gesetzmäßigkeiten wie in der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie. Der von Martin und Synge definierte Verteilungskoeffizient wird jedoch auf die Masse des Adsorbens bezogen. Die Adsorptionsisotherme kann aus der Form der Desorptionsflanke des chromatographischen Peaks oder aus frontalanalytisch gewonnenen Kurven berechnet werden (38). Letzteres Verfahren erfordert jedoch größere Substanzmengen.

Werte, die nach der chromatographischen Methode ermittelt wurden, stimmen im allgemeinen gut mit solchen überein, welche nach anderen statischen oder dynamischen Verfahren erhalten wurden (12,13,17,24). Unterschiedliche Ergebnisse wurden beobachtet, wenn das Trägermaterial durch Adsorptionseffekte den chromatographischen Prozeß zu stark beeinflusste oder auch Oberflächenadsorptionseffekte bei stark polaren Trennflüssigkeiten auftraten (17,21,27,28,29). Martire formulierte die Bedingungen, unter denen der Einfluß der Oberflächeneffekte signifikant wird (30).

Schon im Jahre 1960 wurde von Versuchen mit Kapillarsäulen berichtet und gute Übereinstimmung der Meßwerte mit solchen aus statischen Versuchen festgestellt (20).

Hofstee, Kwantes und Rijnders führten Messungen an stationären Phasen mit nicht mehr vernachlässigbarer Flüchtigkeit durch. Die Schwierigkeiten durch Ausbluten der stationären Phase wurden dadurch umgangen, daß die mobile Phase vor Eintritt in die Säule mit der entsprechenden stationären Phase gesättigt wurde (22). Dieses Verfahren stellt jedoch besondere Anforderungen an den Detektor.

Einige Autoren haben den Einfluß des Abweichens der mobilen Phase vom idealen Verhalten auf die Verteilungsgleichgewichte berücksichtigt. Die angewandten Drücke beschränkten sich auf nur wenige Bar (25,26,31). Die Arbeiten von van Deemter, Zuiderweg und Klinkenberg (35) wie auch von Goley (39) regten

zu Versuchen an, Diffusionskoeffizienten zu bestimmen (32, 33,34). Sehr schnell und bequem gelingt die Ermittlung von binären Gasphasendiffusionskoeffizienten in leeren Kapillaren. Grundlage dafür ist die Goley-Gleichung, welche für diesen Sonderfall besonders einfach wird. Auch unter Verwendung von gepackten Säulen sind unter Anwendung der erweiterten van-Deemter-Gleichung Diffusionskoeffizienten aus gaschromatographischen Experimenten berechenbar (32,33, 34,40). Alle diese Methoden beruhen auf der Tatsache, daß das Konzentrationsprofil des eluierten Peaks und seine Varianz durch Diffusionsvorgänge bestimmt wird.

In jüngster Zeit wächst das Interesse, die Gaschromatographie zur Untersuchung der Kinetik homogener oder heterogener Reaktionen zu verwenden und zwar nicht als analytisches Hilfsmittel, sondern als Reaktionssystem selbst (43,44,85). Sowohl über die Kinetik einfacher homogener wie auch heterogenkatalytischer Reaktionen können auf diesem Weg Aussagen gemacht werden. Erschwert wird die theoretische Behandlung des Vorganges dadurch, daß bei der Wanderung der Reaktionspartner durch die Reaktorschicht eine chromatographische Trennung erfolgen kann. Auf diese Weise lassen sich in manchen Fällen Teilschritte von komplexen Reaktionen untersuchen.

1.1.2 Verwendung von permanenten Gasen unter höherem Druck

Durch die Anwendung von Druck in chromatographischen Systemen wurde ein Arbeitsgebiet eröffnet, welches mit anderen Methoden nur unter technisch und analytisch großem Aufwand zugänglich ist. Anfangs galt die Verwendung höherer Drücke nur der Beschleunigung des Elutionsvorganges, besonders in der Flüssigkeitschromatographie, wo durch die Verwendung sehr kleiner Partikel als stationäre Phase hohe Drücke be-

nötigt wurden, um die mobile Phase schneller durch die Säule zu treiben und die Analysenzeit auf ein erträgliches Maß zu senken. Dies führte zur Entwicklung der Hochdruckflüssigkeitschromatographie.

Die Anwendung von höherem Druck in der Gaschromatographie schien zunächst nicht notwendig, zumal durch die geringere Viskosität der Gasphase ausreichend hohe Strömungsgeschwindigkeiten schon bei relativ kleinen Differenzdrücken erreicht werden können. Bei der Bestimmung thermodynamischer Daten wirkt sich höherer Druck nur ungünstig aus, da durch die Kompressibilität der Gase die Lineargeschwindigkeit der mobilen Phase längs der Säule nicht konstant ist. Es sind zusätzliche Korrekturen nötig, die sowohl einen mittleren Betriebsdruck im System definieren wie auch die Abweichung der mobilen Phase vom idealen Verhalten berücksichtigen (25, 26,31).

Stalkup und Kobayashi berichteten im Jahre 1960, daß es ihnen gelungen war mit Hilfe der Gaschromatographie unter höherem Druck Verteilungskoeffizienten von n-Butan in n-Decan mit Methan als mobiler Phase zu bestimmen (46). Dabei ergaben sich Schwierigkeiten durch die Löslichkeit der mobilen in der stationären Phase. Diese Arbeiten wurden in den folgenden Jahren von anderen Wissenschaftlern fortgeführt und die Verwendung von mobilen Phasen aus mehreren Komponenten unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Löslichkeiten dieser in der stationären Phase beschrieben (47 - 56). Die abgeleiteten Gleichungen wurden mit Hilfe radioaktiver Tracer experimentell überprüft und deren Gültigkeit bestätigt.

1.1.3 Verwendung von Überkritischen Gasen mit ausgeprägtem Realverhalten unter hohem Druck

Benutzt man als mobile Phase überkritische Gase unter Druck, so sei dieses Verfahren hier als Fluidchromatographie (FC) bezeichnet. Dieses Verfahren umfaßt den Übergangsbereich zwischen Gaschromatographie und Flüssigkeitschromatographie, da durch entsprechende Wahl des Betriebsdruckes praktisch alle Dichten der mobilen Phase zwischen gas- und flüssigkeitsähnlichem Zustand erzeugt werden können. Das Lösungsvermögen der mobilen Phase für die Probensubstanz verhält sich dann entsprechend einem Gas oder einer Flüssigkeit.

Mit den Arbeiten von Klesper, Corwin und Turner wurden neue Impulse für die analytische Anwendung der Fluidchromatographie gegeben (57). Sie verwendeten fluorierte Kohlenwasserstoffe unter gerade überkritischen Bedingungen zur Trennung von Porphyrinen und nutzten erstmals die erhöhte Löslichkeit von schwerflüchtigen Substanzen in verdichteten überkritischen Gasen zur analytischen Stofftrennung. Zu dieser Zeit gab es bereits erste Ansätze, diese Eigenschaften komprimierter Gase zu technischen Trennprozessen zu nutzen (70, 71).

Weiterführende Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe um Giddings enthalten Hinweise zur apparativen Ausführung hochdruckchromatographischer Methoden (58 - 61). Es wurden Beziehungen zwischen Dichte und Lösungsvermögen der mobilen Phase hergestellt und besonders auf das mit der Dichte stark ansteigende Lösungsvermögen von überkritischen Phasen für hochmolekulare Substanzen hingewiesen.

Umfangreiche Untersuchungsergebnisse wurden von Sie, van Beersum und Rijnders veröffentlicht, welche systematisch die verschiedenen Einflußgrößen wie Druck, Temperatur, Art der mobilen Phase und verschiedene stationäre Phasen im Hinblick auf den Trennvorgang untersuchten (58,59). Die

Arbeiten enthalten Diagramme, in denen die ermittelten Kapazitätsfaktoren als Funktion des Druckes dargestellt sind. Sie und Rijnders untersuchten außer Kohlendioxid auch andere fluide mobile Phasen, wie z.B. n-Pentan und Isopropanol (60). In einem weiteren Aufsatz der beiden Autoren werden fluid-fest-chromatographische Untersuchungen beschrieben (61).

Myers und Giddings konstruierten eine Apparatur, die Messungen bis zu 2000 bar ermöglicht (72). Als mobile Phasen wurden neben Kohlendioxid auch Stickstoff, Helium, Wasserstoff und Argon eingesetzt.

In der folgenden Zeit befaßten sich Bartmann und Schneider mit der Anwendung der Fluidchromatographie (63,64). Die Dissertation von Bartmann enthält theoretische Ansätze zur Beschreibung des nichtidealen Verhaltens der komprimierten mobilen Phase (65). Es wird versucht, die van Deemter-Gleichung auch auf die FC anzuwenden. Die experimentellen Arbeiten beschränken sich auf qualitativ-analytische Untersuchungen.

1.2 Die Bestimmung von Verteilungskoeffizienten unter hohem Druck in Systemen, welche überkritische Gase mit ausgeprägtem Realverhalten enthalten

Das Ziel dieser Arbeit war es, die bekannten Beziehungen zur Berechnung von Verteilungskoeffizienten auf ihre Anwendbarkeit auf die Fluid-Flüssig-Chromatographie zu prüfen. Weiterhin sollten die Möglichkeiten für die schnelle Ermittlung von thermodynamischen Daten unter hohem Druck mittels dieses Verfahrens untersucht werden, da die Messung von Phasengleichgewichten in Mehrstoffsystemen unter Druck mit den bekannten Verfahren besonders langwierig und aufwendig ist. Die Kenntnis der Phasengleichgewichte ist für die technische Durchführung von Stofftrennverfahren mit Hilfe überkritischer

komprimierter Gase in Anwesenheit von Schleppmitteln von großer Bedeutung (66,67). An solchen Trennprozessen sind wenigstens 4 Stoffe beteiligt, nämlich das überkritische komprimierte Gas, das Schleppmittel und die zu trennenden schwerflüchtigen Komponenten. Die Verteilung des Schleppmittels zwischen der Gasphase und den schwerflüchtigen Bestandteilen ist für den Trennvorgang von besonderem Interesse. Durch die Verwendung von Schleppmitteln ist es möglich, einerseits den Trennfaktor zu beeinflussen, andererseits die Konzentration der schwerflüchtigen Stoffe in der Gasphase beträchtlich zu erhöhen.

Mit Hilfe der chromatographischen Methode sollte die Untersuchung der Verteilung des Schleppmittels zwischen Gas- und Flüssigphase unter Druck auf einfache Weise möglich sein. Die Gasphase dient hierbei als mobile Phase, das Schleppmittel wird als Probe aufgegeben und in der Trennsäule werden die schwerflüchtigen Komponenten als stationäre Phasen eingesetzt.

Zur Auslegung von technischen Trennprozessen werden als experimentelle Grundlage oft die sogenannten K-Faktoren verwendet ($K_1 = y_1/x_1$). Im folgenden wird gezeigt, daß die K-Faktoren von Schleppmitteln in Hochdrucksystemen direkt mit Hilfe der Chromatographie unter Verwendung von überkritischen komprimierten Gasen erhalten werden können.

2. Die Verfahren zur Vermessung von Phasengleichgewichten unter Druck und ihre Anwendungsbereiche

In der Literatur werden eine Reihe von Verfahren zur Untersuchung von Phasengleichgewichten beschrieben, von denen nachstehend die wichtigsten mit ihren Vor- und Nachteilen kurz aufgeführt werden sollen (79 - 83).

2.1 Analytische Methoden

2.1.1 Statische Verfahren

In einem Autoklav wird bei bestimmten Druck und bestimmter Temperatur das zu untersuchende Gemisch intensiv gerührt. Nachdem sich das Phasengleichgewicht eingestellt hat und sich die Phasen getrennt haben, werden Proben zur analytischen Untersuchung der Phasen entnommen. Diese Methode führt zu Schwierigkeiten, wenn zu geringe Dichteunterschiede die Phasentrennung erschweren oder gar eine Phasenumkehr erfolgt (79). Weiterhin kann es zu Fehlern kommen, wenn sich das Phasengleichgewicht sehr langsam einstellt. Bei der Probennahme und der anschließenden analytischen Untersuchung muß besonders darauf geachtet werden, daß keine Fehler durch Phasentrennungen bei der Entspannung der Probe auftreten. Die zur Untersuchung verwendeten Substanzmengen sollten sehr gering sein, weil durch die Entnahme größerer Proben das Phasengleichgewicht durch die entstehende Druckabsenkung zu stark gestört wird. Die Vorteile des Verfahrens liegen darin, daß auch Vielstoffgemische untersucht werden können und der gesamte Konzentrationsbereich zugänglich ist.

2.1.2 Dynamische Verfahren

Gas strömt feinverteilt durch eine Flüssigkeitsschicht und sättigt sich mit der flüssigen Phase, während diese sich mit dem Gas anreichert. Zur Einstellung des Gleichgewichts muß man diesen Vorgang in vielen Fällen multiplikativ im Umlaufverfahren durchführen.

Die dynamische Methode wird meist zur Untersuchung von Lösungsgleichgewichten bei Atmosphärendruck angewandt. Unter Druck ist das Verfahren apparativ aufwendig und für Systeme mit langsamer Gleichgewichtseinstellung wenig geeignet.

Auch die Untersuchung von Phasengleichgewichten mittels chromatographischer Methoden oder anderer Verteilungsverfahren kann im Prinzip zu den dynamischen Methoden gerechnet werden. Sie sind hier jedoch gesondert unter Punkt 2.3 aufgeführt, weil sie einige charakteristische Unterscheidungsmerkmale zu den oben angeführten Verfahren besitzen.

2.2 Synthetische Methoden

Die wichtigste synthetische Methode ist die visuelle Beobachtung von Phasengleichgewichten. Dazu benutzt man sogenannte Sichtzellen (81,82). Druck oder Temperatur werden bei festgelegter Zusammensetzung so verändert, bis eine neue Phase entsteht bzw. eine Phase verschwindet. Es gelingt auf diese Weise, jeweils die Lage der Phasengrenze für eine bestimmte Bruttozusammensetzung der Probe zu bestimmen. Die Beobachtung dieses Vorganges ist oft schwierig und das Auftreten oder Verschwinden einer Phase kann nicht sofort erkannt werden. Daraus resultieren oft geringe Abweichungen im Vergleich mit Werten, die nach anderen Methoden bestimmt wurden.

Die synthetische Methode hat mehrere Vorteile. Sie ist einfach und schnell durchführbar, es ist keine Probennahme erforderlich, auch das kritische Gebiet ist zugänglich und es werden nur relativ geringe Substanzmengen pro Untersuchung benötigt. Geeignete Apparaturen sind bei Schneider beschrieben (81). Nachteilig ist, daß bei Systemen mit mehr als zwei Komponenten keine Aussage über die Zusammensetzung der korrespondierenden Phasen gemacht werden kann.

2.3 Untersuchungen mit Hilfe chromatographischer Verfahren

Eine schnelle und hinreichend genaue Methode zur Untersuchung von Phasengleichgewichten unter Druck ist die Chromatographie mit komprimierten fluiden Phasen. Dieses Verfahren, hier kurz als Fluidchromatographie (FC) bezeichnet, erlaubt, wie später gezeigt werden wird, die experimentelle Bestimmung von Verteilungskoeffizienten einer Vielzahl von Substanzen in einem schwerflüchtigen Lösungsmittel in sehr kurzer Zeit. Man erhält nach der Elutionsmethode direkt die Verteilungskoeffizienten bei "unendlicher Verdünnung". Will man diese nach anderen Verfahren ermitteln, so treten bei kleinen Konzentrationen meist analytische Schwierigkeiten auf. Man muß die Verteilungskoeffizienten als Funktion der Konzentration bestimmen und dann extrapolieren. Den synthetischen Verfahren ist dieser Arbeitsbereich nicht zugänglich. Die Vorteile der chromatographischen Methode liegen im relativ geringen Zeitbedarf, in der kleinen benötigten Substanzmenge und in der einfachen Versuchsanordnung. Im allgemeinen sind Ausgangssubstanzen hohen Reinheitsgrades nicht notwendig, da durch die Trennwirkung der chromatographischen Säule Verunreinigungen und zu untersuchende Probe im Laufe des chromatographischen Prozesses meist auseinander laufen und eine gegenseitige Beeinflussung dadurch nicht stattfindet. Das ist ein entscheidender Vorteil gegenüber

sämtlichen anderen Untersuchungsmethoden.

Besonders einfach wird die Anwendung chromatographischer Verfahren dann, wenn die Löslichkeit der stationären Phase in der bewegten Phase vernachlässigbar ist. Besteht eine merkliche Löslichkeit, so wird die stationäre Phase im Laufe der Zeit aus der Säule ausgetragen. Man kann jedoch durch Vorsättigen der mobilen mit der stationären Phase diesen Vorgang weitgehend verhindern. Es müssen allerdings dann stoffspezifische Detektoren benutzt werden, damit das durch den Gehalt an schwerflüchtiger Substanz gestörte Signal die Erkennung des eluierten Peaks nicht verhindert.

Die chromatographischen Verfahren zur Phasengleichgewichtsbestimmung bereiten bei der Untersuchung des höheren Konzentrationsbereiches noch Schwierigkeiten. Gewisse Erfolge wurden durch die Auswertung von Durchbruchskurven erzielt. In Abbildung 1 ist eine solche Kurve dargestellt.

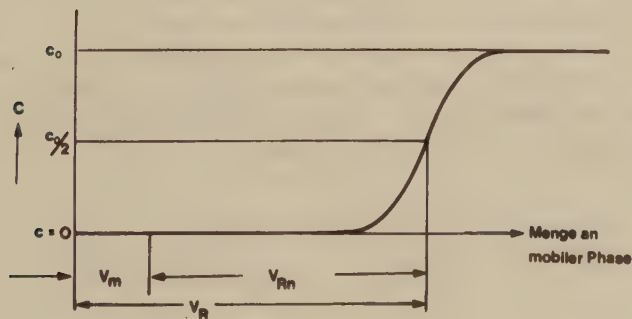


Abb. 1: Charakteristischer Verlauf einer Durchbruchkurve

Zum Zeitpunkt $t = 0$ ($V_R = 0$) wird die Konzentration des zu verteilenden Stoffes in der mobilen Phase vom Wert $c = 0$ auf den Wert $c = c_0$ gebracht und konstant gehalten. Man erhält die in Abbildung 1 dargestellte Antwortfunktion der chromatographischen Säule. Wenn das Volumen V_R durch die Säule geströmt ist, hat die Durchbruchskurve ihren Wendepunkt. Durch die Wahl verschieden hoher Sprungfunktionen am Säuleneingang und Auswertung der Antwortfunktion kann der Einfluß der Konzentration auf das Retentionsvolumen untersucht und daraus die Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten ermittelt werden. Dieses Verfahren stellt hohe Anforderungen an die Linearität der verwendeten Detektoren.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten läßt sich auch nach einem kombinierten Verfahren aus Durchbruchs- und Elutionsmethode untersuchen. Der Strom der mobilen Phase wird mit der zu verteilenden Probe bis zu einer bestimmten Konzentration c_0 angereichert. Nun wird eine kleine Probe derselben, aber radioaktiv markierten Substanz aufgegeben und eluiert. Am Säulenausgang verfolgt man den Verlauf der Aktivitätskurve. Das Retentionsvolumen der markierten Substanz wird so bei der Grundkonzentration c_0 ermittelt. Führt man das Verfahren für verschiedene Konzentrationen c_0 durch, so erhält man den Verteilungskoeffizienten als Funktion der Konzentration. Dieses Verfahren ist mit hohen Kosten und aufwendigen Sicherheitsvorkehrungen verbunden.

3. Theoretische Grundlagen zur chromatographischen Ermittlung von Verteilungsgleichgewichten

3.1 Die Modellvorstellungen des chromatographischen Vorganges

3.1.1 Das diskontinuierliche Modell

Geht man von dem besonders anschaulichen Modell von Martin und Synge aus, so sind zunächst keinerlei Einschränkungen bezüglich der Art und des Zustandes der verwendeten mobilen Phasen notwendig. Mathematisch kann der chromatographische Prozeß, wie die beiden Autoren gezeigt haben, wie eine Gegenstromextraktion behandelt werden. Martin und Synge verwenden ein Modell mit schrittweise bewegter mobiler Phase. Für die Anwendbarkeit dieses Modells sind jedoch eine Reihe von Voraussetzungen notwendig:

Die Verteilungsisotherme verläuft linear. Der Verteilungskoeffizient ist längs der Trennsäule konstant. Das Verteilungsgleichgewicht stellt sich rasch und vollständig ein. Diffusionsvorgänge sind vernachlässigbar.

Weiterhin wird folgendes vorausgesetzt:

Die verteilungschromatographische Trennsäule wird als eine Aufeinandererschichtung einzelner chromatographischer Trennstufen betrachtet, wie es in der Trenntechnik allgemein üblich ist. In einer solchen Trennstufe stehen stationäre Phase, zu verteilter Stoff und mobile Phase miteinander im Gleichgewicht. Die Diffusion des gelösten Stoffes in benachbarte Trennstufen wird bei diesem Modell als unmöglich angenommen.

Man zerlegt den kontinuierlichen Strom der mobilen Phase in kleine Volumenelemente ΔV und fügt diese Schritt für Schritt am Säulenanfang zu. Zwischen den einzelnen Schritten stellt sich jeweils Gleichgewicht ein.

Das Volumen einer theoretischen Trennstufe v_{tr} sei folgendermaßen definiert

$$v_{tr} = v_m + k \cdot v_s \quad (1)$$

mit

$$k = \frac{\text{Konzentration der verteilten Substanz in der stat. Phase}}{\text{Konzentration der verteilten Substanz in der mob. Phase}} = \frac{c_s}{c_m}$$

v_m = Volumen der mobilen Phase einer Trennstufe

v_s = Volumen der stationären Phase einer Trennstufe

c_m = Konzentration der verteilten Substanz in der mobilen Phase

c_s = Konzentration der verteilten Substanz in der stationären Phase

Die Trennstufen werden fortlaufend numeriert, beginnend mit $n = 0$. Zu Beginn des Verteilungsprozesses wird die gesamte Probe in die erste Trennstufe mit der Nummer $n = 0$ eingebracht. Nach Extraktion mit dem Volumen ΔV der mobilen Phase ist die extrahierte Menge gleich dem Produkt aus dem Anteil $\frac{\Delta V}{v_m}$ und dem Mengenverhältnis q im Gleichgewicht, also

$$q \cdot \frac{\Delta V}{v_m} \quad (2)$$

mit

$$q = \frac{c_m \cdot v_m}{c_m \cdot v_m + c_s \cdot v_s}$$

Aus 1 und 2 erhält man

$$q \cdot \frac{\Delta V}{v_m} = \frac{c_m \cdot v_m}{c_m \cdot v_m + c_s \cdot v_s} \cdot \frac{\Delta V}{v_m} = \frac{\Delta V \cdot c_m}{c_m \cdot v_m + c_s \cdot v_s} = \frac{\Delta V}{v_{tr}} \quad (3)$$

In der Trennstufe verbleibt dann der Bruchteil $(1 - \frac{\Delta V}{V_{tr}})$ der Anfangsmenge.

Führt man den Verteilungsprozeß weiter durch, so erhält man den Anteil der Probe nach r Zugaben in der n -ten theoretischen Trennstufe.

$$F(n,r) = \frac{r!}{n! (r-n)!} \left(1 - \frac{\Delta V}{V_{tr}}\right)^{r-n} \left(\frac{\Delta V}{V_{tr}}\right)^n \quad (4)$$

Zur weiteren Vereinfachung der Gleichung 4 werden einige Näherungen eingeführt. Für $r \gg n \gg 1$ kann der Ausdruck vor der Klammer durch $r^n/n!$ ersetzt werden. $\frac{\Delta V}{V_{tr}}$ ist eine sehr kleine Zahl, so daß mit guter Näherung gilt:

$$\left(1 - \frac{\Delta V}{V_{tr}}\right)^{r-n} \approx e^{-(r-n)\frac{\Delta V}{V_{tr}}}.$$

Berücksichtigt man nun noch, daß für $r \gg n$ auch $(r - n) \approx r$ gesetzt werden kann, so erhält man schließlich

$$F(n,r) = \frac{1}{n!} \left(\frac{r \cdot \Delta V}{V_{tr}}\right)^n \exp \left(-\frac{r \cdot \Delta V}{V_{tr}}\right) \quad (5)$$

Dies ist die Gleichung einer Poisson-Verteilung. Mit Hilfe der Stirlingschen Formel $n! = e^{-n} n^n \sqrt{2\pi n}$

folgt aus 5 mit $r \cdot \Delta V = V$

$$F(n,r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \left(\frac{V}{n \cdot V_{tr}}\right)^n \exp \left(n - \frac{V}{V_{tr}}\right) \quad (6)$$

Diese Funktion hat ein Maximum bei

$$V = n_{\max} \cdot v_{tr} \quad (7)$$

Die Höhe des Maximums hängt von der Trennstufenzahl in folgender Weise ab:

$$F(n, r)_{\max} = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \quad (8)$$

Das Maximum befindet sich in der n-ten Trennstufe, wenn n Volumina v_{tr} des Elutionsmittels zugesetzt wurden.

Die austretende mobile Phase hat die Zusammensetzung der mobilen Phase in der letzten Trennstufe N. Das Maximum tritt dann aus der Säule, wenn $N+1$ Trennstufenvolumina v_{tr} durch die Trennsäule geströmt sind. Da die Zählung der Trennstufen mit Null begonnen wurde, hat die Trennsäule $B = N+1$ Trennstufen. Das Retentionsvolumen V_R ist dann

$$V_R = B \cdot v_{tr} = B (v_m + k \cdot v_s) \quad (9)$$

mit

$$B \cdot v_m = V_m \quad \text{und} \quad B \cdot v_s = V_s$$

folgt aus 9 die Grundgleichung zur Ermittlung von Verteilungskoeffizienten aus chromatographischen Versuchen:

$$V_R = V_m + k \cdot V_s \quad (10)$$

mit V_R = Retentionsvolumen (das Volumen an mobiler Phase, welches durch die Säule geströmt ist, bis das Maximum der verteilten Substanz am Säulenende erscheint)

V_m = Volumen an mobiler Phase in der Trennsäule (Leer-raumvolumen)

V_s = Volumen der stationären Phase in der Trennsäule

N = Zahl der theoretischen Trennstufen

Die Volumina sind auf die jeweiligen Säulenbedingungen zu beziehen. In Abbildung 2 ist eine charakteristische Elutionskurve dargestellt.

Der Ausdruck $k \cdot V_s$ wird oft auch als Nettoretentionsvolumen V_{Rn} bezeichnet. Aus Gleichung 10 erhält man durch Umformung eine andere Form der Bestimmungsgleichung für den Verteilungskoeffizienten

$$k = \frac{V_R - V_m}{V_s} = \frac{V_{Rn}}{V_s} \quad (11)$$

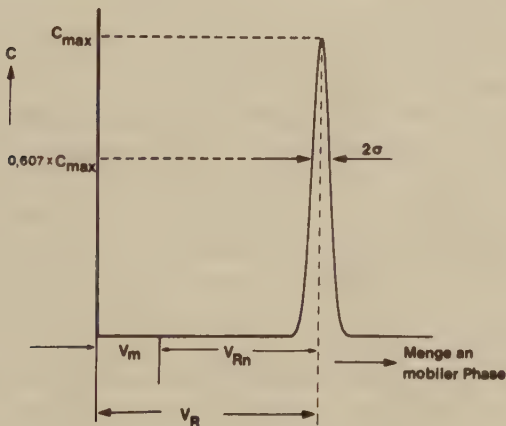


Abb. 2: Charakteristischer Verlauf einer Elutionskurve

Für große Werte n , r und $(r-n)$ können Binomialverteilung und auch Poisson-Verteilung mit guter Näherung durch die Normalverteilung beschrieben werden.

$$f(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp -((\xi - m)^2 / 2\sigma^2) \quad (12)$$

σ^2 = Varianz

m = Mittelwert

Angewandt auf Gleichung 4 bzw. 5 folgt

$$F(n,r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \exp -\left(\frac{n}{2} \left(\frac{V - V_R}{V_R}\right)^2\right) \quad (13)$$

Durch Koeffizientenvergleich erhält man

$$\frac{1}{2\sigma^2} = \frac{1}{V_R^2} \cdot \frac{n}{2} \quad (14)$$

Wird Gleichung 14 nach n aufgelöst, so folgt die Beziehung zur Ermittlung der Trennstufenzahl einer chromatographischen Trennsäule

$$n = \left(\frac{V_R}{\sigma}\right)^2 \quad (15)$$

In der Literatur wird Gleichung 15 oft in folgender Form angegeben

$$n = 4 \left(\frac{V_R}{2\sigma}\right)^2 \quad (16)$$

σ ist die halbe Breite des eluierten Peaks in der Höhe $h = 0,607 \cdot h_{\max}$ (siehe auch Abb. 2).

Die Gleichung 15 bzw. 16 liefert nur brauchbare Werte für $V_R \gg V_m$. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so sind die experimentell bestimmten Trennstufenzahlen einer Säule eine Funktion des Retentionsvolumens. Sinnvollerweise müßte die theoretische Trennstufenzahl aber eine Säulenkonstante sein und damit unabhängig von der eluierten Probe.

Hrapia konnte zeigen, daß die von ihm abgeleitete Gleichung 17 zu Trennstufenzahlen führt, die vom Retentionsvolumen unabhängig sind (9). Dies entspricht auch der theoretischen Vorstellung.

$$n = \frac{V_R (V_R - V_m)}{\sigma^2} \quad (17)$$

Gleichung 17 beinhaltet die Gleichung 15, da für $V_R \gg V_m$ oder $V_m = 0$ Gleichung 17 in Gleichung 15 übergeht.

In Gleichung 17 ist die Peakverbreiterung durch Diffusion noch unberücksichtigt. Hrapia hat ein graphisches Verfahren angegeben, mit dessen Hilfe die Bandenverbreiterung durch Diffusion in der Gasphase in der Auswertung berücksichtigt werden kann.

Im Nenner der Gleichung 17 steht das Quadrat der Standardabweichung σ . σ darf aufgrund der angewandten Modellvorstellung keine Verbreiterung des Peaks durch Diffusion enthalten. Gemessen wird an experimentell erhaltenen Elutionskurven ein Wert, der wegen der Bandenverbreiterung durch Diffusion um den Betrag $\Delta\sigma$ zu groß ist.

Es gilt also

$$\sigma = \sigma_{\text{gem}} - \Delta\sigma \quad (18)$$

wobei $\Delta\sigma$ die durch Diffusion zusätzlich bewirkte Verbreiterung in der Höhe $h = 0,607 h_{\text{max}}$ ist. σ_{gem} ist die experimentell ermittelte halbe Bandenbreite in der gleichen Höhe.

Setzt man Gleichung 18 in Gleichung 17 ein, so erhält man

$$n = \frac{V_R (V_R - V_m)}{(\sigma_{\text{gem}} - \Delta\sigma)^2} \quad (19)$$

Aus Gleichung 19 folgt

$$\sigma_{\text{gem}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{V_R (V_R - V_m)} + \Delta\sigma \quad (20)$$

Wird für verschiedene Peaks σ_{gem} gegen $\sqrt{V_R (V_R - V_m)}$ aufgetragen, so erhält man eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt $\Delta\sigma$ und der Steigung $1/\sqrt{n}$. Die Trennstufenzahl kann aus der Auftragung mit Hilfe von Gleichung 21 ermittelt werden.

$$n = \frac{1}{\text{tg}^2 \alpha} \quad (21)$$

3.1.2 Das kontinuierliche Modell

Glueckauf beschreibt den chromatographischen Verteilungsprozeß anhand eines Modells mit kontinuierlich bewegter mobiler Phase (36). Die resultierenden Beziehungen unterscheiden sich, wie im folgenden gezeigt werden soll, prinzipiell nicht von denen des diskontinuierlichen Modells. Zur Berechnung von Verteilungskoeffizienten erhält man dieselbe Grundgleichung. Auch die Glueckaufsche Auffassung des chromatographischen Prozesses benötigt einige vereinfachende Annahmen. Da Glueckauf von Materialbilanzen ausgeht, werden Nichtgleichgewichtszustände und Diffusionsvorgänge in die Betrachtungen einbezogen. Auch muß die Probe nicht von der ersten theoretischen Trennstufe vollständig aufgenommen werden, sondern kann auf mehrere Trennstufen verteilt werden. Auf die mathematische Ableitung wird an dieser Stelle verzichtet. Es soll nur gezeigt werden, daß sich speziell zur Berechnung von Verteilungskoeffizienten aus chromatographischen Experimenten die selben Beziehungen wie nach dem diskontinuierlichen Modell ergeben.

Für Impulsmarkierung erhält man unter Berücksichtigung der Randbedingungen durch Integration der Materialbilanzen folgenden Ausdruck

$$\frac{c}{c_{\max}} = \exp - \left(\frac{n_z}{2} \frac{(V_R - V)^2}{V_R \cdot V} \right) \quad (22)$$

Diese Funktion hat ein Maximum bei $V = V_R$.

Es gelten zusätzlich die Beziehungen

$$V_R = k^0 \cdot V_z \quad (23)$$

$$V_Z = V_S + V_m + V_T \quad (24)$$

$$n_Z = N - n_0/2 \quad (25)$$

mit

$$k^0 = \frac{\text{Gesamtmenge der Probe pro Volumeneinheit der Säule}}{\text{Menge der Probe pro Volumeneinheit der mobilen Phase}}$$

V_Z = Volumen der Säule vom Massenzentrum der Auftragsbande bis zum Säulenende

V_T = Volumen des Trägermaterials

V_S = Volumen der stationären Phase in der Säule

V_m = Leerraumvolumen, Totvolumen der Säule

n_Z = Zahl der theoretischen Trennstufen vom Massenzentrum der Auftragsbande bis zum Säulenende

n_0 = Zahl der theoretischen Trennstufen, die innerhalb der Auftragsbande liegen.

N = Zahl der theoretischen Trennstufen der Säule

Bei der Aufgabe der Probe auf die Säule verteilt sich diese auf die ersten (n_0) theoretischen Trennstufen. Man spricht daher zu Beginn des chromatographischen Prozesses von einer Auftragsbande.

Durch folgende einfache Umformungen erkennt man, daß nach dem kontinuierlichen Modell dieselbe Grundgleichung zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten resultiert, wie nach dem diskontinuierlichen Modell erhalten wird, obwohl das kontinuierliche Modell bereits weniger einschränkende Vereinfachungen enthält.

$$V_R = k^0 \cdot V_Z = \frac{\frac{G_m + G_S + G_T}{V_S + V_m + V_T}}{\frac{G_m}{V_m}} (V_S + V_m + V_T) = \frac{G_m + G_S}{G_m} \cdot V_m =$$

$$= \left(\frac{G_S}{G_m} + 1 \right) \cdot V_m = \left(\frac{k \cdot V_S}{V_m} + 1 \right) \cdot V_m \quad (26)$$

$$\Rightarrow V_R = V_m + k \cdot V_S \quad (27)$$

mit

G_m = Anteil der Probe in der mobilen Phase

G_s = Anteil der Probe in der stationären Phase

$$k = \frac{\text{Konzentration der Probe in der stationären Phase}}{\text{Konzentration der Probe in der mobilen Phase}} = \frac{c_s}{c_m}$$

Die Grundgleichung zur Ermittlung von Verteilungskoeffizienten k , wie dieser nach Martin und Synge definiert ist, resultiert also auch aus dem Glueckaufschen Modell, obwohl dieses weniger einschränkende Vereinfachungen enthält. Unter Benutzung von Massenbilanzen konnte Glueckauf zeigen, daß die Beziehungen zwischen Retentionsvolumen und Verteilungskoeffizient auch dann gültig sind, wenn durch endliche Stoffübergangsgeschwindigkeit kein Gleichgewicht erreicht wird, sofern die Stoffübergangsgeschwindigkeit proportional der Größe $(c^* - c)$, d.h., dem Abstand von der Gleichgewichtslage ist. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Peakmaximums ändert sich durch die unvollständige Einstellung des Gleichgewichtes nicht, lediglich die Symmetrie der Elutionsbande wird beeinflusst. Die Zahl der theoretischen Trennstufen muß allerdings hinreichend groß sein. Eine lineare Verteilungsisotherme wird vorausgesetzt. Da für die Bestimmung von Verteilungskoeffizienten aus Chromatographiedaten lediglich die Kenntnis des Retentionsvolumens notwendig ist, führt eine unvollständige Einstellung des Gleichgewichtes nicht zu Fehlern.

3.1.3 Andere Modelle zur Beschreibung des chromatographischen Vorganges

Die Modellvorstellungen zur Beschreibung des chromatographischen Vorganges wurden von vielen Autoren verbessert und erweitert. Erwähnt sei hier die Arbeit von Van Deemter, Zuiderweg und Klinkenberg, die zur sogenannten "Van Deemter-Gleichung" führte (35). Diese lautet wie folgt:

$$\text{HETP} = 2\lambda d_p + \frac{2\gamma D_g}{u} + \frac{2 \cdot q}{3(1+q)^2} \cdot \frac{d_1^2 \cdot u}{D_1} \quad (28)$$

mit HETP = Höhe einer theoretischen Trennstufe

d_p = Partikeldurchmesser der Füllung

D_g = Gasphasendiffusionskoeffizient

u = Strömungsgeschwindigkeit

d_1 = Filmdicke der stationären Phase

D_1 = Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase

λ = Faktor zur Berücksichtigung der konvektiven Längsdurchmischung

γ = Labyrinth-Faktor

$q = k \cdot V_s / V_m$

V_s = Volumen der stationären Phase in der Säule

V_m = Volumen der mobilen Phase in der Säule

Gleichung 28 liefert den Zusammenhang zwischen geometrischen Größen, Strömungsvorgängen, Diffusionsprozessen, Nichtgleichgewichtszuständen und der Trennstufenhöhe.

Die Van Deemter-Gleichung wird oft auch in folgender Form angewandt:

$$\text{HETP} = A^* + B^*/u + C^* \cdot u \quad (29)$$

A^* , B^* und C^* beschreiben die grundlegenden Mechanismen der Zonenverbreiterung:

A^* die sogenannte Eddy-Diffusion oder die konvektive Längsdurchmischung, B^* die Molekulardiffusion und C^* die verzögerte Gleichgewichtseinstellung durch Diffusion in der flüssigen Phase.

Die Van Deemter-Gleichung wurde von einigen Autoren modifiziert und erweitert (73,74,75,77,84). Es wurde dem Mechanismus des chromatographischen Prozesses noch mehr Rechnung getragen, wie zum Beispiel die Gleichung von Jones und Kieselbach zeigt:

$$\begin{aligned} \text{HETP} = A^1 + B^1 \frac{D_g}{u_0} + C \frac{k^*}{(1+k^*)^2} \cdot \frac{d_1^2 \cdot u_0 \cdot 2p_0}{D_1(p_i + p_0)} + \\ + D \frac{k^2}{(k^*+1)^2} \cdot \frac{d_m^2 \cdot u_0}{D_g} + E^1 \frac{d_s^2 \cdot u_0}{(1+k^*)^2 D_g} \end{aligned} \quad (30)$$

mit u_0 = Gasgeschwindigkeit am Säulenausgang

A^1 = Säulenkonstante, abhängig von der Art der Füllung und deren Anordnung

B^1 = Diffusionskoeffizient der axialen Diffusion in der Gasphase

C^1 = Koeffizient der Stoffaustauschverzögerung beim Übergang von der Gasphase in die flüssige Phase

D^1 = Koeffizient der Stoffaustauschverzögerung von der flüssigen Phase in die Gasphase

D_g = Diffusionskoeffizient der Probe im Trägergas

D_1 = Diffusionskoeffizient der Probe in der stat. Phase

- d_l = mittlere Filmdicke der Trennflüssigkeit
 d_m = effektive Diffusionsweglänge im strömenden Trägergas
 d_s = effektive Diffusionsweglänge im ruhenden Trägergas
 E' = Koeffizient, der den Einfluß des ruhenden Gases in der Säulenfüllung berücksichtigt
 p_i = Druck am Säuleneingang
 p_o = Druck am Säulenausgang
 $k' = (V_R - V_m)/V_m$

Aus Gleichung 30 wird das Bestreben deutlich, den chromatographischen Prozeß im Modell aus theoretisch erfaßbaren Teilschritten zusammenzusetzen. Meist ergeben sich jedoch Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Konstanten A' bis E' , so daß die Anwendung der Gleichung 30 darunter leidet.

Mit der "Non Equilibrium Theory" von Giddings wird der chromatographische Prozeß aus anderer Sicht beschrieben (76). Giddings geht davon aus, daß Absorptions- und Desorptionsvorgänge stets in der Nähe des Gleichgewichtszustandes verlaufen (near equilibrium assumption). Die Lösung der Bilanzgleichungen zur Beschreibung der chromatographischen Bande gehen für verschiedene Spezialfälle in die bekannten Beziehungen über.

Kühne beschreibt ein Verfahren mit dem es gelingt, ausgehend von den Bilanzgleichungen der verteilten Komponente die Impulsantwort eines chromatographischen Systems durch numerische Umkehrung der Laplace-Transformation mit Hilfe einer Reihenentwicklung in Legendre-Polynome zu erhalten (96). Es werden lineare Ansätze für die Sorptionsgeschwindigkeiten verwendet.

Bartmann hat versucht, den Einfluß des Druckes auf den Elutionsvorgang in die Van Deemter-Gleichung einzuarbeiten und diese mit Hilfe eines Satzes dimensionsloser Größen darzustellen (65). Hinsichtlich der Bestimmung von Verteilungskoeffizienten ergeben sich daraus keine wesentlichen Vorteile. Die Anwendung der Fluidchromatographie als Stofftrennverfahren lag bei diesen Arbeiten im Vordergrund.

Das Ziel aller dieser Ansätze liegt in der möglichst genauen Beschreibung der Form des eluierten Peaks als Funktion der chromatographischen Parameter. Es soll damit die Berechnung der Höhe einer theoretischen Trennstufe aus den bekannten Säulenkenngößen ermöglicht werden. Die analytische Betrachtungsweise steht hierbei im Vordergrund, da mit Hilfe der gewonnenen Gleichungen Vorausberechnungen von Stofftrennungen als möglich erscheinen. Durch die Spezialisierung der Modelle auf die Gaschromatographie geht allerdings die allgemeine Anwendbarkeit verloren.

3.2 Grundlagen zur Ermittlung des Verteilungskoeffizienten aus Daten, die nach der chromatographischen Methode gewonnen wurden

Anstelle des Verteilungskoeffizienten k wird nachfolgend der in der Technik verbreitete K -Faktor verwendet.

$$K_i = y_i/x_i \quad (31)$$

mit K_i = K -Faktor der Substanz i

y_i = Molenbruch der Substanz i in der mobilen Phase

x_i = Molenbruch der Substanz i in der stationären Phase

Der Verteilungskoeffizient nach Martin und Synge kann in den K -Faktor nach folgender Beziehung umgerechnet werden:

$$K_i = \frac{1}{k} \cdot \frac{\text{Molzahl der st. Phase}}{\text{Molzahl der mob. Phase}} \cdot \frac{\text{Volumen der mob. Phase}}{\text{Volumen der st. Phase}} \quad (32)$$

Aufbauend auf Gleichung 10 werden zur Berechnung der K -Faktoren die von Stalkup angegebenen Beziehungen herangezogen (49). Die Ableitung der verwendeten Gleichung 37 zur Berechnung der K -Faktoren sei hier kurz skizziert.

Die Konzentration des gelösten Stoffes i in der mobilen Phase ist

$$c_m = \frac{p \cdot y_i}{z \cdot R \cdot T} \quad (33)$$

Für die stationäre Phase erhält man

$$c_s = \frac{w \cdot x_i}{V_s} \quad (34)$$

Aus 33 und 34 folgt unter Berücksichtigung von Gleichung 10

und
$$k = \frac{c_s}{c_m}$$

$$K_i = y_i/x_i = \frac{c_m \cdot z \cdot R \cdot T \cdot W}{p \cdot c_s \cdot V_s} = \frac{z \cdot R \cdot T \cdot W}{p \cdot (V_R - V_m)} \quad (35)$$

mit z = Kompressibilitätsfaktor

c_m = Konzentration des Stoffes i in der mobilen Phase

c_s = Konzentration des Stoffes i in der station. Phase

W = Molzahl der stationären Phase

Berücksichtigt man die Löslichkeit der mobilen in der stationären Phase, so ist die Gesamtmolzahl der stationären Phase gleich $W_{\text{kor}}(p, T)$

$$W_{\text{kor}}(p, T) = \frac{W}{1 - x_m(p, T)} \quad (36)$$

mit x_m = Molenbruch der mobilen Phase in der stationären Phase

$W_{\text{kor}}(p, T)$ = Gesamtmolzahl der stationären Phase beim Druck p und der Temperatur T

Damit wird

$$K_i = \frac{z \cdot R \cdot T \cdot W}{p \cdot (V_R - V_m) \cdot (1 - x_m)} \quad (37)$$

Mit den nach Gleichung 44 und 45 errechneten Werten für das Retentionsvolumen V_R und dem Kompressibilitätsfaktor z kann mit den experimentellen Daten für Druck, Temperatur, Löslichkeit der mobilen in der stationären Phase und der Molzahl der stationären Phase nach Gleichung 37 der K-Faktor berechnet werden.

3.3 Überprüfung der Anwendbarkeit der abgeleiteten Beziehungen zur Ermittlung des Verteilungskoeffizienten

Zur Ermittlung von Verteilungskoeffizienten aus fluidchromatographischen Versuchen werden im weiteren die Ansätze von Martin und Syngé bzw. die Glueckaufschen Beziehungen verwendet. In diesen sind noch keinerlei Einschränkungen bezüglich stationärer und mobiler Phase enthalten. Die einfachen Modellvorstellungen sind auf Verteilungsprozesse allgemein anwendbar. Es soll nun gezeigt werden, warum für den Übergangsbereich zwischen Gaschromatographie und Flüssigkeitschromatographie, d.h. für die Fluidchromatographie, diese Beziehungen ebenfalls mit guter Näherung als gültig betrachtet werden können.

Die einschränkenden Vereinfachungen für die Gültigkeit der Gleichung 10 seien nochmals zusammengefaßt:

1. Der Verteilungskoeffizient ist längs der Trennsäule konstant und unabhängig von der Konzentration (linearer Verlauf der Verteilungsisotherme)
2. Das Verteilungsgleichgewicht stellt sich rasch ein
3. Diffusionsvorgänge in Längsrichtung können vernachlässigt werden
4. Die Trennsäule entspricht einer großen Zahl von theoretischen Trennstufen
5. Das Bruttoretentionsvolumen V_R ist wesentlich größer als das Leerraumvolumen V_m . Das bedeutet, daß der Ausdruck $k \cdot V_s$ den wesentlichen Beitrag zum Bruttoretentionsvolumen leistet.

Nachfolgend werden nun die einzelnen Punkte erörtert und geprüft, ob die oben genannten Einschränkungen für die Anwendung fluidchromatographischer Verfahren zur Bestimmung

von Verteilungskoeffizienten signifikant sind.

Zu Punkt 1:

Es ist zu prüfen, wie im allgemeinen der Verteilungskoeffizient k bei höheren Drücken von der Konzentration abhängt, d.h., ob in dem für die Messungen angewandten Konzentrationsbereich eine lineare Verteilungsisotherme bei höheren Drücken vorliegt.

Für die in der fluidchromatographischen Praxis angewandten örtlichen Konzentrationen des verteilten Stoffes (siehe auch Abschnitt 5.2.1.1) kommt man dem Begriff "ideale Verdünnung" sehr nahe. Gemessene K-Faktoren sind in den Abbildungen 3 und 4 dargestellt. Der K-Faktor ist bei dem in Abbildung 3 angeführten Beispiel bis zu etwa 50 Mol% in der flüssigen Phase konstant (78). Eigene Messungen nach der statischen Methode im Bereich bis zu 10 Mol% bestätigen am Beispiel Ölsäure/Benzol/ CO_2 den linearen Verlauf der Verteilungsisotherme, wie aus der Abbildung 4 zu erkennen ist.

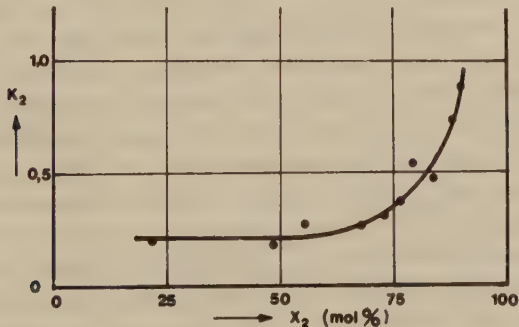


Abb. 3: Der K-Faktor von Benzol im System CO_2 /Benzol/Öl- u. Stearinsäure bei 373 K und 160 bar

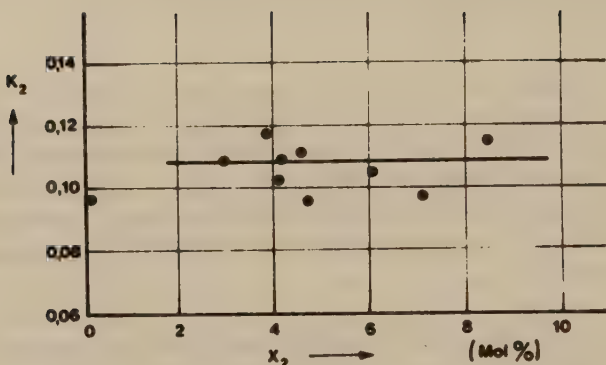


Abb. 4: Der K-Faktor von Benzol im System CO_2 /Benzol/
Ölsäure bei 313 K und 84 bar

Für die Gültigkeit der abgeleiteten Gleichungen ist es weiterhin notwendig, daß die Verteilungskoeffizienten längs der Kolonne konstant sind. In erster Linie werden sie durch Änderung des örtlichen Druckes beeinflusst, da eine bestimmte Druckdifferenz nötig ist, um die mobile Phase durch die Säule zu treiben. Schwierigkeiten sind deshalb vor allem bei den chromatographischen Verfahren zu erwarten, bei denen der Differenzdruck zwischen Säuleneingang und Säulenausgang bezogen auf den mittleren Druck verhältnismäßig groß ist. Bei der Fluidchromatographie ist die relative Druckänderung klein. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen bei Drücken im Bereich von 20 bis 100 bar betrug der Differenzdruck zwischen Säulenein- und Säulenausgang stets weniger als 1 bar. Die Lineargeschwindigkeit der mobilen Phase ändert sich längs der Kolonne deshalb kaum. Eine Änderung des Verteilungskoeffizienten aufgrund verschiedenen örtlichen Druckes ist daher im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht zu erwarten. Außerdem wurde bei der

Auswertung der Messungen mit einem korregierten Betriebsdruck gerechnet, wodurch eventuelle Fehler weiter vermindert werden.

Die Versuche wurden isotherm durchgeführt. Die Temperaturdifferenzen längs der Kolonne waren nicht größer als 0,5 K. In Anbetracht der verhältnismäßig geringen Temperaturabhängigkeit der K-Faktoren bei höheren Drücken kann der Fehler, der durch die oben genannte Temperaturdifferenz entsteht, vernachlässigt werden.

Zu Punkt 2:

Für die Gaschromatographie wurde von vielen Autoren gefunden, daß sich das Verteilungsgleichgewicht sehr rasch einstellt. Die Anwendung höherer Drücke, besonders in der Nähe der kritischen Bedingungen, bewirkt eine Verminderung des Diffusionskoeffizienten. Dies geht aus Abbildung 5 hervor, in der das Produkt aus Selbstdiffusionskoeffizient und Druck bezogen auf dieses Produkt bei Standardbedingungen als Funktion des reduzierten Druckes aufgetragen ist. Angewandt auf den chromatographischen Prozeß geht daraus hervor, daß der Stofftransport in der mobilen Phase durch molekulare Diffusion bei höherem Druck behindert wird. Es ist somit zu erwarten, daß sich das Gleichgewicht zwischen mobiler und stationärer Phase langsamer einstellt als bei niedrigen Drücken. Ist die Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit wesentlich, so muß eine Abhängigkeit des gemessenen Verteilungskoeffizienten von der Verweilzeit, d.h., von der Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase gefunden werden. Unter den in dieser Arbeit angewandten Bedingungen konnte eine Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Strömungsgeschwindigkeit nicht beobachtet werden, wie aus den Abbildungen 6 und 7 hervorgeht. Somit muß sich das

Gleichgewicht im Rahmen der Meßgenauigkeit nahezu vollständig eingestellt haben.

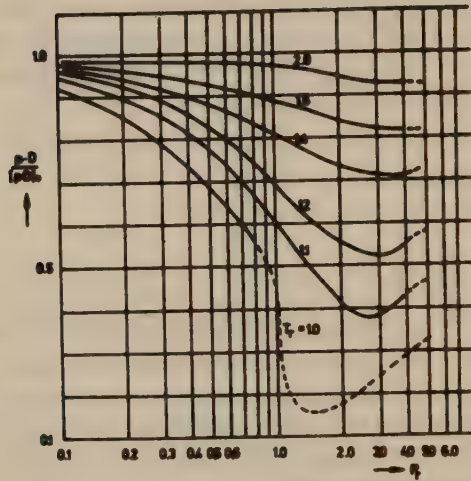


Abb. 5: Das Produkt aus Selbstdiffusionskoeffizient und Druck von Gasen bezogen auf Normalbedingungen als Funktion des reduzierten Druckes

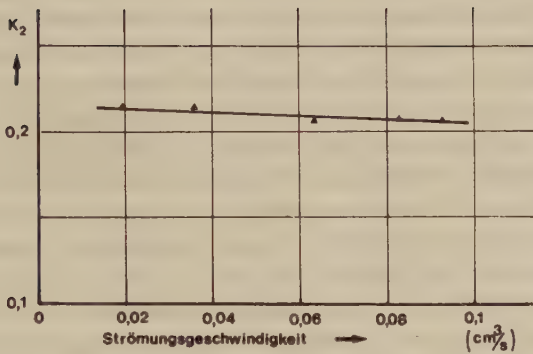


Abb. 6: Der K-Faktor von Benzol im System CO_2 /Benzol/Stearinsäure bei 313 K und 57 bar als Funktion der Volumengeschwindigkeit der mobilen Phase

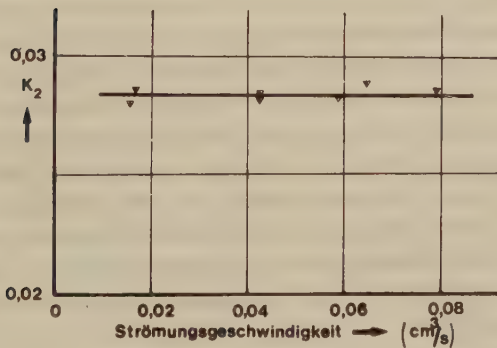


Abb. 7: Der K-Faktor von Benzol im System CO_2 /Benzol/Ölsäure bei 313 K und 61,6 bar als Funktion der Volumengeschwindigkeit der mobilen Phase

Die Diffusion in Flüssigkeiten wird im allgemeinen durch Druck wenig beeinflusst. Durch die Auflösung der überkritischen Komponente in der stationären Phase wird deren Viskosität stark erniedrigt. Kuss konnte dies am Beispiel Squalan/Kohlendioxid zeigen (91). Man darf daher vermuten, daß der Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase unter diesen Umständen ansteigt. Von Löhrl-Thiel (90) wurde dieser Effekt am System Wasserstoff/Kohlendioxid/Squalan auch beobachtet. Bei den hier untersuchten Systemen ist der Einfluß der in der stationären Phase gelösten Kohlensäure auf die Diffusion in ähnlicher Weise zu erwarten. Der Stofftransport im Flüssigkeitsfilm wird verbessert. Infolgedessen verliert das Glied C^* in der Van Deemter-Gleichung 29 an Einfluß und ein Tailing des Peaks aufgrund von Diffusionsvorgängen in der flüssigen Phase wird vermindert.

Nach den Arbeiten von Glueckauf ist es, wie in Abschnitt 3.1.2 schon ausgeführt, zudem ohne Bedeutung für die Wanderungsgeschwindigkeit des Peakmaximums, ob der Gleichgewichtszustand vollständig erreicht wird, solange die Stoffübergangsgeschwindigkeit der Absorption und Desorption proportional der Konzentrationsdifferenz zwischen Gleichgewichtszustand und der örtlichen Konzentration ist. Für geringe Konzentrationen befolgt die Stoffübergangsgeschwindigkeit diese Forderung mit hinreichender Genauigkeit. Auch Giddings benutzt im Rahmen seiner "Non Equilibrium Theory" einen linearen Ansatz für den Stoffübergang. Die wachsende Symmetrie der eluierten Peaks mit sinkender Probenaufgabemenge weist darauf hin, daß zumindest für den Bereich kleiner Konzentrationen diese linearen Ansätze richtig sind.

Zu Punkt 3:

Die Durchmischung durch Diffusion in Längsrichtung bewirkt eine Verbreiterung der Elutionsbande. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Peakmaximums wird jedoch nicht beeinflusst, da der Stofftransport durch Diffusion sowohl in als auch gegen Strömungsrichtung statistisch gesehen gleichmäßig erfolgt. Die Anwendung von Druck vermindert den Diffusionskoeffizienten in der mobilen Phase und behindert somit den Stofftransport. Die eluierten Peaks werden deshalb mit wachsendem Druck schärfer.

Bezüglich der Bestimmung von Verteilungskoeffizienten wird die Forderung nach Punkt 3 nur nach dem diskontinuierlichen Modell erhoben. Das kontinuierliche Modell nach Glueckauf läßt Diffusionsvorgänge zu und kommt, wie in Abschnitt 3.1.2 gezeigt wurde, zur selben Grundgleichung für die Ermittlung von Verteilungsgleichgewichten wie Martin und Synge.

Zu Punkt 4:

Die chromatographische Säule soll einer großen Zahl von theoretischen Trennstufen entsprechen. Diese Forderung ist auf apparativem Wege erfüllbar. Die Trennsäule muß deshalb entsprechend lang sein und eine geeignete Menge stationäre Phase enthalten. Kleinen Beladungen des Trägermaterials und einer großen Säulenlänge ist der Vorzug zu geben, weil die Trennstufenhöhe, wie die Van Deemter-Gleichung zeigt, proportional dem Quadrat der Filmdicke ist. Andererseits müssen Restaktivitäten des Trägermaterials sicher unterdrückt werden. Bezüglich der Beladung des Trägers ist also ein Kompromiß notwendig. In dieser Arbeit wurden deshalb verschiedene Beladungen in Hinsicht auf ihre Brauchbarkeit für thermodynamische Messungen unter-

sucht. Für die in dieser Arbeit verwendeten Trennsäulen wurden theoretische Trennstufenzahlen zwischen 1400 und 1700 gefunden. Damit ist sichergestellt, daß die Trennsäulen einer ausreichend großen Zahl an theoretischen Trennstufen entsprechen.

Zu Punkt 5:

Nach der Forderung unter Punkt 5 sollte das Bruttoretentionsvolumen V_R wesentlich größer sein, als das Leerraumvolumen V_m . Es soll hier gezeigt werden, daß diese Einschränkung zur Ableitung der Bestimmungsgleichung für den Verteilungskoeffizienten nach dem diskontinuierlichen Modell nicht notwendig ist.

Für den chromatographischen Vorgang seien folgende Bedingungen angenommen:

Die Säule habe B Trennstufen, die erste Trennstufe erhält die Nummer Null, die letzte die Nummer N . Nach $B+1$ Gleichgewichtseinstellungen tritt die mobile Phase mit der Zusammensetzung aus der Säule in den Detektor, wie sie nach B Gleichgewichtseinstellungen in der mobilen Phase der Trennstufe N vorlag. Der Bruchteil einer Substanz, der sich in der mobilen Phase der n -ten Trennstufe nach b Gleichgewichtseinstellungen befindet, ist

$$F(n,b)_m = \frac{(b-1)!}{n!(b-1-n)!} \left(1 - \frac{\Delta V}{V_{tr}}\right)^{b-1-n} \left(\frac{\Delta V}{V_{tr}}\right)^n \quad (38)$$

Ein Maximum erscheint dann am Ausgang der Trennsäule, wenn nach $B+1$ Zugaben des Volumens v_{tr} der Bruchteil der

Probe in der mobilen Phase gleich dem Bruchteil der Probe nach B+2 Gleichgewichtseinstellungen in der mobilen Phase der letzten Trennstufe ist. Für das Maximum gilt daher der Ansatz 39:

$$F(B+1, N)_m = F(B+2, N)_m \quad (39)$$

Aus 38 und 39 folgt

$$\frac{(B+1)!}{(B+1-N)! N!} \left(1 - \frac{\Delta V}{v_{tr}}\right)^{B+1-N} \left(\frac{\Delta V}{v_{tr}}\right)^N = \frac{B!}{(B-N)! N!} \left(1 - \frac{\Delta V}{v_{tr}}\right)^{B-N} \left(\frac{\Delta V}{v_{tr}}\right)^N$$

$$\Rightarrow \left(1 - \frac{\Delta V}{v_{tr}}\right) (B+1) = B+1-N$$

$$\Rightarrow \Delta V (B+1) = v_{tr} N = (v_m + k v_s) N$$

mit

$$\Delta V \cdot B = V_R$$

$$N \cdot v_m \approx V_m$$

$$N \cdot v_s \approx V_s$$

folgt unter Berücksichtigung von $\Delta V \ll V_R$

$$V_R = V_m + k \cdot V_s \quad (40)$$

Aus der oben angeführten Ableitung geht hervor, daß für hinreichend große Trennstufenzahlen die Bedingung $V_R \gg V_m$ nicht erfüllt sein muß. Es sollte also möglich sein, auch Stoffe mit geringem Nettoretentionsvolumen zu untersuchen und die Grundgleichung 10 bzw. 40 auf solche Stoffe anzuwenden.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß die Ermittlung von Verteilungskoeffizienten aus chromatographischen Versuchen unter Druck nach den einfachen Modellvorstellungen mit ausreichender Genauigkeit möglich sein muß. Die meisten Autoren, die sich bisher mit dieser Methode zur Bestimmung von Verteilungsgleichgewichten befaßt haben, beziehen sich ebenfalls auf die angegebene Grundgleichung 10. Aufgrund der allgemeinen Ableitung der Gleichung ist zu erwarten, daß auch bei Verwendung fluider Phasen die Gültigkeit der Beziehungen erhalten bleibt. Vergleichende experimentelle Untersuchungen nach der statischen und chromatographischen Methode, über die später berichtet wird, bestätigen diese Annahme und zeigen die Brauchbarkeit des hier angewandten Verfahrens auf.

4. Beschreibung der Meßapparatur

4.1 Gesamtaufbau

Für thermodynamische Messungen mit dem Fluidchromatographen ist es erforderlich, die Betriebsparameter möglichst genau messen zu können und auch über eine längere Zeit konstant zu halten. Es wurden deshalb Einrichtungen geschaffen, mit deren Hilfe es möglich ist, diesen Forderungen nachzukommen. In Abbildung 8 ist die Apparatur schematisch dargestellt und wird im folgenden Abschnitt genauer beschrieben.

Aus einer Stahlflasche 1 wird Kohlendioxid flüssig bei dem Druck p_0 entnommen und über eine gekühlte Leitung 2 einer drehzahlgeregelten Kolbenpumpe 3 zugeführt. Im Vordruckteil der Anlage, bestehend aus Pulsationsdämpfer 4 und Hand-Feinregelventil 5 wird über die Drehzahl des Motors ein konstanter Vordruck eingestellt. Die Restwelligkeit des Fluidstromes ist nach Ventil 5 kleiner als 2 %. Das Hauptdruckregelsystem aus Stellventil 6, By-Pass 7 und Abgasventil 8 erlaubt die Feinregelung des Druckes für $p > p_0$ über den By-Pass und Ventil 7 oder für $p < p_0$ über das Abgassystem 29 und Ventil 8, wobei Ventil 5 dann so eingestellt wird, daß die Verluste an Kohlendioxid minimal werden. Die Ventile 5 und 6 sind beheizbar, um Vereisungen zu vermeiden. Das Filter 9 ist mit einer Füllung aus Glaswolle, Aktivkohle und Molekularsieb 5 Å versehen und dient zur Feinreinigung der fluiden Phase. Mittels der Ventile 12 und 13 kann die mobile Phase zur Vorsättigung mit der Trennflüssigkeit durch die Vorsäule 11 geleitet werden und gelangt über die Probenschleife 14 und Einspritzblock 15 in die Trennsäule 16. Die Vorsäule kann auch umgangen werden. Vor dem Detektor 17 wird der Strom der fluiden Phase gesplittet 18. Ein kleiner Teil (etwa 1 %) strömt über eine Entspannungska-

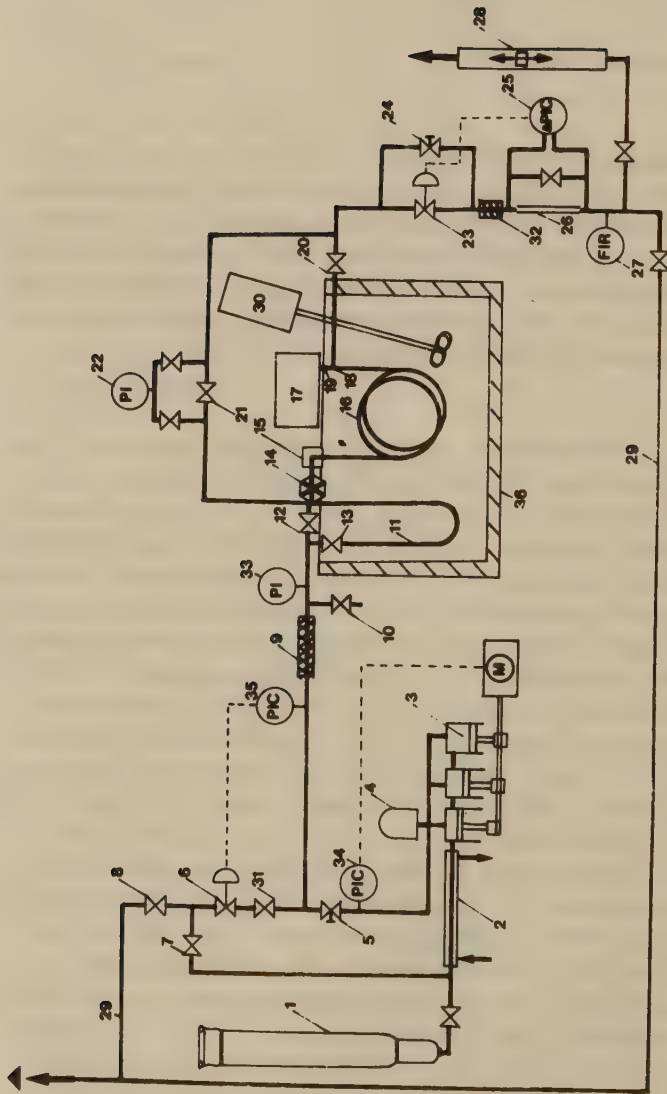


Abb. 8: Schema der Versuchsanordnung

Verzeichnis der Abkürzungen in Abbildung 8

- 1 Druckgasflasche
- 2 Kühler
- 3 Kolbenpumpe (Typ HK 3, Lewa, Leonberg)
- 4 Pulsationsdämpfer (Lewa, Leonberg)
- 5 Feinregulierventil (Autoclave Engineers Inc., Erie, USA)
- 6 pneumatisches Regelventil (Kämmer, Essen)
- 7 Absperrventil (Autoclave Eng.)
- 8 Absperrventil (Autoclave Eng.)
- 9 Filter
- 10 Absperrventil (Autoclave Eng.)
- 11 Vorsäule
- 12 Absperrventil (Autoclave Eng.)
- 13 Absperrventil (Autoclave Eng.)
- 14 Hochdruckprobenaufgabeventil (Altex, Fa. Kontron, München)
- 15 Einspritzblock (Hewlett-Packard, Böblingen)
- 16 Trennsäule
- 17 Detektor (Pye Unicam, modifiziertes Modell 64)
- 18 Splittvorrichtung
- 19 Entspannungskapillare
- 20 Absperrventil (Autoclave Eng.)
- 21 Absperrventil (Autoclave Eng.)
- 22 Feinmeßmanometer (Wika, Klingenberg)
- 23 pneumatisches Regelventil (Kämmer, Essen)
- 24 Feinregulierventil (Autoclave Eng.)
- 25 Differenzdruckmeßgerät (Hartmann & Braun, Frankfurt)
- 26 Meßkapillare
- 27 Durchflußmesser (Brooks Instrument, Veenendaal, Holland)
- 28 Gasmesser
- 29 Abgasleitung
- 30 Eintauchthermostat (Meßgerätewerk Lauda, Lauda)
- 31 Absperrventil (Autoclave Eng.)
- 32 Filter
- 33 Manometer (Wika, Klingenberg)
- 34 Druckmeßgerät (Hartmann & Braun, Frankfurt) mit Regler
- 35 Druckmeßgerät (Hartmann & Braun, Frankfurt) mit Regler
- 36 Behälter

pillare 19 in den Detektor 17, die Hauptmenge durch ein Entspannungssystem in die Abgasleitung 29. Der Differenzdruck zwischen Säuleneingang und Ausgang kann mittels Feinmeßmanometer 22 durch wahlweisen Anschluß der Eingangs- bzw. Ausgangsseite gemessen werden. Gleichzeitig dient die Meßleitung als By-Pass. Das Entspannungssystem besteht aus einem beheizten Feinregelventil 23, welches in Abhängigkeit von dem Differenzdruck in der Meßkapillare 26 nach der Entspannung den Gasstrom in der Säule konstant hält. Zur Grobeinstellung dient Brooks-Durchflußmesser mit Digitalanzeige und Registriereinrichtung 27. Die Gasstromfeinmessung wurde mit einem eigens dafür entwickelten Meßrohr 28 diskontinuierlich durchgeführt. Das Meßrohr ist in Abschnitt 4.5 genauer beschrieben. Das Meßsystem befindet sich in einem mit Wasser gefüllten, thermostatisierten und isolierten Behälter 36 mit den Abmessungen 700 x 500 x 300 mm. Das Wasser wurde ständig mit einem Eintauchthermostaten 30 umgewälzt, die Temperatur mittels zugehörigem Regler konstant gehalten.

4.2 Die Druckerzeugung

Zur Erzeugung des benötigten Vordruckes der fluiden Phase wird das Verdichten in der flüssigen Phase vorgezogen. Es ermöglicht die Verwendung einer Dosierpumpe für Flüssig-gase mit relativ kleinen Abmessungen im Vergleich mit einem geeigneten Membrankompressor. Das Erwärmen der Stahlflasche, wie es einige Autoren vorschlagen, wird aus sicherheitstechnischen Erwägungen abgelehnt (45). Außerdem ist diese Art der Druckerzeugung für eine druckprogrammierte Arbeitsweise zu träge. Das Arbeiten mit Druckprogrammen ist besonders für qualitativ-analytische Untersuchungen geeignet.

Das Funktionsprinzip wird im folgenden anhand von Abbildung 8 erklärt.

Aus einer Stahlflasche 1 wird die mobile Phase flüssig entnommen und über eine auf etwa 270 K gekühlte Leitung der Pumpe zugeführt. Der Hub der um jeweils 120° versetzten, gekühlten Pumpenköpfe kann dem abgenommenen Volumenstrom angepaßt werden, der Druck wird über die Drehzahl des Antriebsmotors mittels eines Prozeßreglers (Hartmann und Braun, Pro-tronic) mit PI- Charakteristik geregelt. Je nach Betriebsart ist auch eine Kaskadenschaltung mit dem Feindruckregelkreis 6 möglich.

Nun sind 3 Betriebsarten zu unterscheiden:

1. Der Betriebsdruck ist größer als der Druck in der Vorratsflasche 1
2. Der Betriebsdruck ist kleiner als der Druck in der Vorratsflasche 1
3. Der Betriebsdruck ist gleich dem Druck in der Vorratsflasche 1.

Für den ersten Fall gilt das oben beschriebene Funktionsprinzip. Im zweiten Fall ist Ventil 7 geschlossen und das Ventil 8 geöffnet. Der Feindruckregler 6 übernimmt die Druckregelung. Ventil 5 wird dann als Drossel verwendet und so eingestellt, daß die Gasverluste bei 8 minimal werden, ohne jedoch das einwandfreie Arbeiten des Regelkreises 6 zu beeinträchtigen.

Im dritten Fall wird Ventil 31 geschlossen und der Flaschen- druck direkt auf den Chromatographen gegeben. Diese Betriebsart erfordert eine konstante Temperatur bei 1.

4.3 Die Probenaufgabevorrichtung

Der Probenaufgabe wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Wie verschiedene Autoren berichteten, ist bei der Probenaufgabe mittels Schleuse oder Einspritzblock mit Schwierigkeiten durch nicht hinreichend schnell verlaufende Lösungsvorgänge zu rechnen (64,65). Diese Fehlerquelle wird in der hier gewählten apparativen Ausführung der Probenaufgabe vermieden. Die Probenschleife mit der Zusatzeinrichtung in Abbildung 8 mit 14 bezeichnet, wird in Abbildung 9a detailliert dargestellt. Kernstück der Anordnung ist ein Altex-Hochdruck-Probenaufgabeventil 5 mit 10 Mikroliter Probenschleife 6 und ein Druckbehälter 3 mit etwa 2 ml Inhalt. In den Druckbehälter wird eine kleine Menge der Probe vorgelegt und über Ventil 10 das komprimierte Gas aufgepreßt. Es findet nun ein Sättigungsprozeß statt. Die Probensubstanz löst sich in der Gasphase. Sättigung braucht nicht abgewartet zu werden, da es nur darauf ankommt, die Substanz in gelöstem Zustand auf die Säule zu bringen bzw. in die Gasschleife einzuspülen. Aus dem Gasraum wird vorsichtig eine Probe in die Gasschleife 6 durch Öffnen des Ventils 10 gebracht. Das Totvolumen der Speicherstrecke 4 ist so gewählt, daß die Probenschleife beim Füllvorgang gespült wird. Das Druckgefäß 3 kann temperiert werden, die Gasschleife mit den Ventilen wird auf Systemtemperatur gehalten. Nun kann die Probe, die aus der in Kohlendioxid gelösten Probensubstanz besteht, in die Apparatur eingespült werden. Gleichzeitig wird die Stoppuhr zur Zeitmessung ausgelöst. Auf diese Weise lassen sich sehr kleine Mengen der Probe auf die chromatographische Säule bringen, da die Menge des gelösten Anteils im Gasraum durch die Wahl der entsprechenden Temperatur und des Druckes eingestellt werden kann. Für analytische Arbeiten ist diese Methode jedoch nicht brauchbar.

Wahlweise können flüssige Proben mit einer Hochdruckspritze auch mit Hilfe eines Hochdruckeinspritzblockes (Abb. 9b) auf

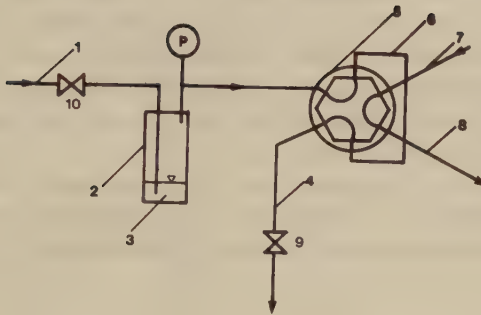
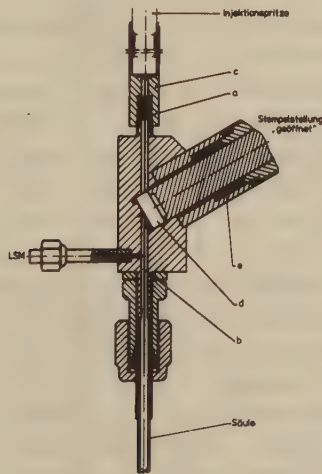


Abb. 9 a: Die Probenaufgabevorrichtung zur Messung von Verteilungskoeffizienten



- a = Eingangs-Stopfbuchsdichtung (PTFE)
- b = Nadelführungskanal
- c = Spritzenführung
- d = Hauptdichtung (V4A/PTFE)
- e = Stopfbuchsdichtung für Dichtstempel d (PTFE)

Abb. 9 b: Injektionsblock für analytischen Betrieb

die Säule gespritzt werden. Diese Art der Probenaufgabe hat gegenüber der oben beschriebenen den Nachteil, daß bedingt durch die Spritzengröße nur relativ große Mengen auf die Säule gebracht werden können. Ferner werden Proben mit zu niedriger Viskosität aus der Spritze ausgeblasen; bei Proben mit hoher Viskosität besteht die Gefahr, daß der Glasmantel beim Einspritzvorgang durch Aufbau eines zu hohen Druckes springt. Mittlerweile wurden druckfeste Metallspritzen entwickelt und sind am Markt erhältlich. Für analytische Arbeiten wurde die Probenaufgabe mittels Spritze angewandt.

4.4 Der Detektor

Für die Untersuchungen wurde bis auf wenige Ausnahmen ein Flammenionisationsdetektor (FID) benutzt. Der FID kann aus konstruktiven Gründen nicht unter Druck betrieben werden. Es muß daher die mobile Phase vor dem Detektor entspannt und so gesplittet werden, daß keine Überladung des Detektors auftritt. Der Splittvorgang wird vor der Entspannung durchgeführt. Die dazu verwendete Vorrichtung ist in Abbildung 11 im Schnitt wiedergegeben. In einem T-Stück 1 wird eine in ein Schutzrohr 3 geklebte Glaskapillare 2 mit einem inneren Durchmesser von 0,03 mm und einer Länge von etwa 200 mm bis direkt an den durch eine Sintermetallfritte 7 verschlossenen Säulenausgang 5 geführt. Der Hauptstrom streicht an der Glaskapillare 2 zur Entspannungsleitung 4. Die Glaskapillare endet in der Detektordüse. Sie ist so bemessen, daß bei einem maximalen Versuchsdruck von 100 bar die Gasbelastung des Detektors nicht über $80 \text{ cm}^3/\text{min}$ steigt.

Der Detektor ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt. Auf der Abbildung erkennt man die in die Detektordüse eingeführte Glaskapillare. Der Detektor und ein Teil des Schutz-

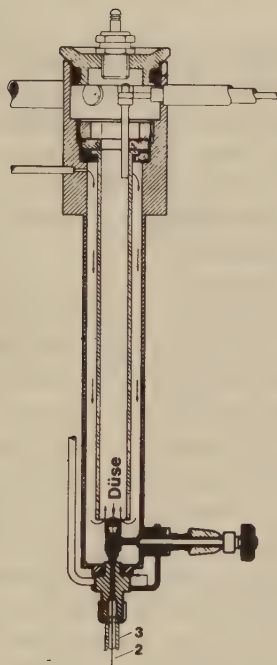


Abb. 10: modifizierter Flammenionisationsdetektor

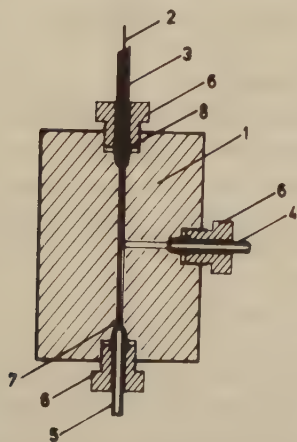


Abb. 11: Schnitt durch die Splittvorrichtung

rohres werden beheizt. Die Temperatur wurde so hoch gewählt, daß bei der Entspannung kein festes Kohlendioxid auftrat. Die Bildung von Feststoffteilchen während der Registrierung von Probenpeaks durch Entmischungsvorgänge, wie es verschiedene Autoren beschreiben (45,65,87,92), konnte bei den untersuchten Systemen durch Anpassung der Detektortemperatur an den Betriebsdruck vermieden werden.

Der in der beschriebenen Weise modifizierte Detektor zeichnet sich durch hohe Nullstabilität bei unverändert großer Empfindlichkeit aus. Das macht sich besonders im unteren Druckbereich günstig bemerkbar, wenn durch die Entspannungskapillare nur noch ein sehr kleiner Teilstrom der mobilen Phase in den Detektor gelangt. Für analytische Arbeiten mit Druckprogramm konnte ein Doppel-FID in Differenzschaltung eingesetzt werden, wobei beide Brenner in der oben beschriebenen Weise umgerüstet waren. Der Basislinienanstieg mit wachsendem Druck konnte so eliminiert werden. Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten bei isobar-isothermen Betrieb wurde nur mit einem FID gearbeitet.

4.5 Entspannung und Messung des Gasstromes

Wie in Abbildung 8 dargestellt, wird der Hauptstrom der mobilen Phase über ein beheiztes Regelventil 23 und (oder) einen By-Pass 24 entspannt. Der Gasstrom tritt durch ein Kohlefilter 32, in dem ausgefallene Probenanteile gebunden werden. Unterbleibt dies, so wird die Druckverlustmessung 25 an der Kapillare 26 gestört. Ein Regelkreis, bestehend aus Druckverlustmessung 25 an der Kapillare 26 und einem Stellventil 23 hält den Gasstrom sehr genau konstant. Während eines Versuches lagen die zeitlichen Schwankungen unter 0,2%. Der Gesamtstrom der mobilen Phase in der Säule setzt sich aus dem Teilstrom im Detektor und dem Hauptstrom der Entspannung am Stellventil 23 zusammen.

Der Gasstrom wurde mit der in Abbildung 12 dargestellten Hilfsapparatur gemessen.

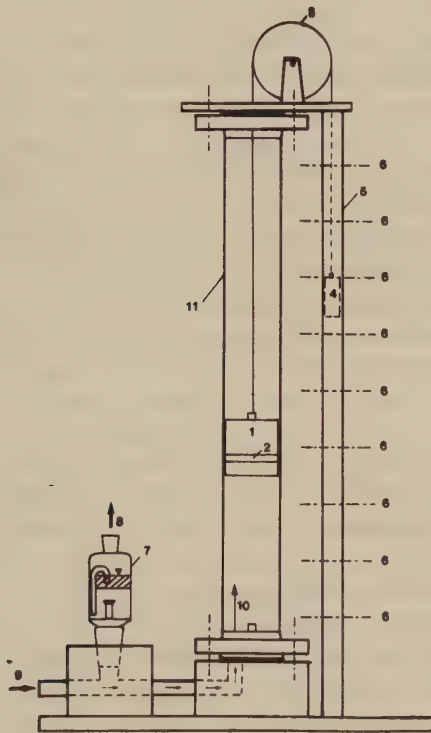


Abb. 12: Hilfsapparatur zur Messung von Gasströmen

Das Gas wird am Eingangsstutzen 9 zugeführt und tritt bei 10 in das Meßrohr 11 ein. Dieses besteht aus einem kalibrierten Präzisionsglasrohr 11 mit 38 mm Innendurchmesser. In diesem Rohr läuft ein genau eingepaßter Plexiglas Kolben 1. Die Abdichtung des Kolbens an der Glaswand erfolgt mit

Quecksilber. Der Kolben hat zu diesem Zweck eine mit Quecksilber gefüllte Zentralbohrung, von der aus sternförmig dünne Bohrungen in die Kolbenringnuten 2 führen. Das Quecksilber füllt die Ringnut völlig aus, dringt aber aufgrund der hohen Grenzflächenspannung nicht zwischen Glas und Kolben ein. Diese Art der Abdichtung gewährleistet bei kleinen Differenzdrücken absolute Dichtheit. Der Kolben wird über eine Umlenkrolle 3 mit einem Gegengewicht 4 entlastet, so daß nur geringe Druckunterschiede nötig sind, um ihn nach oben zu bewegen. Das Gegengewicht läuft in einem Schutzrohr 5, welches in genau definierten Abständen mit Bohrungen 6 versehen ist (Durchmesser 0,7mm). An zwei Bohrungen sitzen Lichtschranken, mit deren Hilfe eine elektronische Stoppuhr gestartet und angehalten werden kann (in Abb. 12 nicht dargestellt). Läuft das Gegengewicht in den Lichtstrahl, so wird der Meßvorgang ausgelöst. Je nach zu messendem Volumenstrom kann die 2. Lichtschranke entweder in kürzerem oder längerem Abstand vom Startpunkt angebracht werden. Der Abstand vom Startpunkt ist mit einer Unsicherheit von 0,2 mm bestimmt. Die maximale Meßlänge beträgt 700 mm. Die Temperatur und der innere Überdruck werden während der Gasmessung erfaßt. Der Start erfolgt erst, nachdem der Kolben bereits eine bestimmte Beschleunigungsstrecke durchlaufen hat und sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit bewegt. Die Zuleitung zum Meßgerät ist mit einer Überdrucksicherung 7 versehen. Läuft der Kolben während einer Messung gegen den oberen Anschlag, so kann das Gas nach Aufbau eines geringen Überdruckes bei 8 entweichen. Nach Beendigung der Messung wird der Gasstrom am Eingang 9 unterbrochen und der Kolben läuft zurück in seine Ausgangslage.

Mit diesem Gerät lassen sich Gasmengenströme mit großer Präzision messen. Es liefert einen Integralwert über das vorgewählte Meßvolumen. Der maximale Fehler in der Volumensmessung liegt unter 0,5 %. Ein ähnliches Gerät wurde auch von U. Hoffmann und K. Gerlach beschrieben (95).

5. Durchführung der Messungen

5.1 Vorbereitung der Apparatur

5.1.1 Herstellung der stationären Phase

5.1.1.1 Vorbehandlung und Belegen des Trägermaterials

Vor dem Belegen wurde das Trägermaterial, hier Chromosorb WAW, bei etwa 1250 K zwei bis drei Stunden in einem Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Nach dem Erkalten wurde es von gröberem Gut und auch von Feingut durch Absieben befreit. Der Glühverlust betrug in der Regel etwa 1 bis 2 % bezogen auf Ausgangsmaterial.

Zur Belegung des Trägermaterials wurde folgendermaßen vorgegangen:

Eine Gaswaschflasche mit eingeschmolzener Fritte wurde in ein temperiertes Ölbad bis zur Verschlusskappe eingetaucht. In die Flasche wurden etwa 20 g des Trägermaterials eingefüllt. Anschließend wurde mit nachgereinigtem Stickstoff so stark gespült, daß ein fluides Wirbelbett entstand. Die gewünschte Menge an stationärer Phase wurde in so viel Lösungsmittel gelöst, daß die Menge ausreichte, um mit dem Trägermaterial einen dünnflüssigen Brei zu bilden. Nun wurde in einem Guß die Lösung zu dem im Stickstoffstrom befindlichen Trägermaterial gegeben und das Ölbad langsam auf etwa 20 bis 30 Grad über den Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt. Mit fortschreitender Trocknung bildet sich wieder das Wirbelbett aus. Das getrocknete Material enthält noch einen kleinen Bruchteil zusammengebackener Teilchen, die einen höheren Gehalt an stationärer Phase auf dem Trägermaterial besitzen. Deshalb muß das belegte Material im Stickstoffstrom mit einem Sieb entsprechender Maschenweite von den Klümpchen befreit werden. Unterbleibt dies, so führt das zu Inhomogenitäten in der Säule und zu größeren Fehlern in

den spezifischen Retentionswerten, da die Menge an stationärer Phase in der Säule nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann.

5.1.1.2 Bestimmung der Menge an stationärer Phase auf dem Trägermaterial

Für die Bestimmung von Verteilungsgleichgewichten muß die Menge an stationärer Phase in der Säule möglichst genau bekannt sein. Es wurden deshalb zwei verschiedene Verfahren zur Ermittlung der auf dem Trägermaterial befindlichen Substanz angewandt:

1. Bestimmung des Glühverlustes

Das Trägermaterial wird vor dem Belegen generell bei etwa 1250 K zwei bis drei Stunden bis zur Gewichtskonstanz geglüht und im Exsiccator über Phosphorpentoxid aufbewahrt. Nach dem Belegen und Trocknen des Materials bestimmt man aus dem gesiebten Anteil den Glühverlust. Die abgebrannte Menge entspricht dann dem Anteil an stationärer Phase mit noch enthaltenen Lösungsmittelresten. Diese sind, wie gaschromatographische Untersuchungen ergaben, aufgrund des angewandten Trocknungsverfahrens sehr gering (kleiner als 0,3 Gew% bezogen auf die stationäre Phase).

Es wurde gefunden, daß der Gehalt an stationärer Phase nicht aus der aufgelösten Menge an Ausgangsmaterial bestimmt werden kann, ohne daß größere Fehler auftreten. Die Ursache ist darin zu suchen, daß an den Gefäßwänden und in der Glasfritte geringe Anteile der aufzubringenden Substanz haften bleiben. Außerdem kommt es auch zu Klumpenbildung des Trägermaterials mit Zonen höherer Anreicherung, die jedoch aus schon ausgeführten Gründen abgesiebt werden müssen.

2. Gaschromatographische Bestimmung

In dieser Arbeit wurden als stationäre Phasen fast ausschließlich Fettsäuren benutzt. Es bietet sich deshalb eine gaschromatographische Untersuchungsmethode an. Zur Bestimmung der Menge der aufgetragenen Substanz wurde zu einer genau gewogenen Probe eine bestimmte Menge einer Standardsubstanz zugewogen (Stearinsäure bzw. Ölsäure) und das Gemenge bei 60°C mit DMF-DMA-Lösung (Dimethylformamid-Dimethylacetal-Lösung) behandelt. Unter diesen Bedingungen werden die im Gemisch vorhandenen Fettsäuren verestert. Die Suspension wurde nun zentrifugiert und die überstehende Lösung einer quantitativen gaschromatographischen Untersuchung unterworfen. Mit Hilfe des zugewogenen internen Standards wurde die Menge an adsorbierter stationärer Phase berechnet.

Dieses Verfahren hat den Vorzug, auch Verunreinigungen und Restanteile des Lösungsmittels zu erfassen. Es ist jedoch nur für stationäre Phasen geeignet, die entweder ausreichend flüchtig sind oder die sich zu einer flüchtigen Verbindung umsetzen lassen.

Die Übereinstimmung der nach beiden beschriebenen Verfahren bestimmten Belegung des Trägermaterials liegt im Rahmen der Reproduzierbarkeit der Messungen. Die Menge an stationärer Phase konnte nach beiden Verfahren mit einem maximalen Fehler von 0,5 % festgestellt werden.

Die Bestimmungen wurden jeweils zu Beginn und am Ende der Versuchsreihen durchgeführt.

Der Verlust an stationärer Phase durch langsames Ausbluten, vor allem bei hohem Druck, wurde aus Messungen der Retentionsdaten einer Standardsubstanz ermittelt. Dazu ist die Kenntnis des Verteilungskoeffizienten dieser Substanz notwendig. Aus den Retentionswerten der Standardsubstanz kann

mit Hilfe des bekannten Verteilungskoeffizienten die Menge der noch vorhandenen stationären Phase in der Säule neu berechnet werden. Verluste an Trennflüssigkeit durch Ausbluten lassen sich auf diese Weise kontrollieren und in der Auswertung berücksichtigen.

5.1.2 Füllung der Säulen und Ermittlung der Trennstufenzahl

Zur Erzielung eines symmetrischen Peakprofils ist es unerlässlich, daß in der Säule keine Hohlräume auftreten. Damit auch beim späteren Betrieb durch plötzliche Änderung der Strömungsverhältnisse oder durch Vibration der Apparatur keine Lücken in der Säulenfüllung entstehen, muß beim Füllvorgang eine möglichst hohe Packungsdichte angestrebt werden. Zu diesem Zweck wurde das einzufüllende Material langsam mit einem starken Stickstoffstrom unter gleichzeitigem Rütteln auf einer Siebmaschine in die am Ende mit einer Metallfritte verschlossene Säule gespült. Zusätzlich wurde die Säule mit einem Holzstab kräftig beklopft. Der Füllvorgang wurde abgeschlossen, wenn sich nach einigen Minuten keine weitere Verdichtung des Materials beobachten ließ. Vorversuche mit Glassäulen ergaben, daß je nach Säulenlänge dies nach 5 bis 10 Minuten eintritt. Die eingefüllte Menge wurde durch Zurückwiegen des Restmaterials bestimmt. Der Säuleneingang wurde mit einem Pfropfen aus gasdurchlässigem Glasseidengewebe verschlossen.

Zur Bestimmung der Trennstufenzahl aus den experimentellen Elutionskurven wurde das in Kapitel 3.1.1 aufgeführte Verfahren nach Hrapia angewandt. Es wurden die in Tabelle 1 zusammengestellten Mittelwerte erhalten.

Tabelle 1: Trennstufenzahlen der eingesetzten Säulen

Versuchs-Nr.	B	HETP (mm)	Station.Phase	Belegung (Gew%)
1 - 50	1400	0,7	Stearinsäure	10,3
52 - 152	1680	0,6	Ölsäure	9,4
154 - 392	1380	1,1	Ölsäure	19,4

HETP = Höhe einer theoretischen
Trennstufe

Im Abschnitt 3.1.1 wurde gezeigt, daß die Gleichung 10 zur Berechnung von Verteilungskoeffizienten nur herangezogen werden kann, wenn die Trennsäule einer großen Zahl theoretischer Trennstufen entspricht. Die aus den experimentellen Daten ermittelten Werte für die Trennstufenzahl der für die Messung der Verteilungskoeffizienten verwendeten Trennsäulen entspricht der Forderung hinreichend, wie aus der Tabelle 1 zu entnehmen ist.

5.2 Messungen zur Ermittlung von Verteilungsgleichgewichten

5.2.1 Versuche mit dem Fluidchromatographen

5.2.1.1 Die eingespülte Probenmenge

Bei den Versuchen wurde angestrebt, dem Zustand der idealen Verdünnung möglichst nahe zu kommen. Das erfordert die Verwendung einer sehr kleinen Probenmenge bei einer möglichst großen Menge an stationärer Phase in der Säule. Da sich die Diffusion der verteilten Probe in der Flüssigphase, wie schon vorher ausgeführt, ungünstig auswirkt, darf die Beladung nur innerhalb bestimmter Grenzen liegen. Es ist deshalb erforderlich, die eingespülte Probenmenge klein genug zu wählen. Die Aufgabe sehr kleiner Substanzmengen ist mit der in Kapitel 4.3 beschriebenen Vorrichtung möglich.

Es soll nun anhand eines Beispiels abgeschätzt werden, welche örtlichen Konzentrationen in der Säule maximal auftreten und in wieweit die Bedingungen einer idealen Verdünnung vorliegen.

Folgende Bedingungen seien angenommen:

Im Probenbehälter (Nr. 2 in Abb. 9): $T_1 = 333 \text{ K}$
 $p_1 = 50 \text{ bar}$
 $z_1 = 0,86$

Im Chromatographen : $T_2 = 313 \text{ K}$
 $p_2 = 60 \text{ bar}$
 $z_2 = 0,68$

Stationäre Phase: Ölsäure, 19,8 Gew% auf Chromosorb
Gesamtmenge in der Säule:
 $4,68 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Säule: Länge 1,5 m

Leerraumvolumen $V_m = 13,88 \text{ cm}^3$

Im Probenbehälter befinden sich bei 333 K und 50 bar eine kleine Menge Benzol und Kohlendioxid im Gleichgewicht. Davon werden aus der Gasphase 10 Mikroliter in den Fluidchromatographen eingespült.

Der Molenbruch des Benzols in der Gasphase des Probenbehälters beträgt im Gleichgewichtszustand bei p_1 und T_1 $y_B = 0,02$ (88). Der Anteil des Benzols in der Gasphase ist sehr klein, so daß mit guter Näherung gilt:

$$n_{\text{ges.}} \approx n_{\text{CO}_2} = \frac{p_1 \cdot V_1}{z_1 \cdot R \cdot T_1} = \frac{50 \text{ bar} \cdot 10^{-5} \text{ l}}{0,86 \cdot 0,0832 \frac{\text{l bar}}{\text{mol K}} \cdot 333 \text{ K}} = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Der Anteil des Benzols in der eingespülten Probe ist somit:

$$y_B = \frac{n_B}{n_B + n_{\text{CO}_2}} \quad \text{mit } n_B \ll n_{\text{CO}_2}$$

$$n_B \approx y_B \cdot n_{\text{CO}_2} = 0,02 \cdot 2,1 \cdot 10^{-5} = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

Es soll nun das Trennstufenmodell zur Berechnung der Konzentration in der ersten theoretischen Trennstufe herangezogen werden. Es wird davon ausgegangen, daß die gesamte Probe von der ersten Trennstufe aufgenommen wird. Wie in Abschnitt 5.1.2 ausgeführt, erhalten wir für die oben genannte Säule als Höhe einer theoretischen Trennstufe 1,1 mm. Die darin enthaltene Menge an Trennflüssigkeit beträgt:

$$n_0 = \frac{4,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 1,1 \text{ mm}}{1500 \text{ mm}} = 3,42 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

In der Trennflüssigkeit ist Kohlensäure gelöst. Bei 50 bar und 333 K beträgt der Molenbruch des CO_2 in der flüssigen Phase $x_{\text{CO}_2} = 0,58$. Damit ist

$$n_{\text{CO}_2}^s = \frac{x_{\text{CO}_2} \cdot n_{\text{Ü}}}{1 - x_{\text{CO}_2}} = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Die eingespülte Benzolmenge ist vor dem ersten Verteilungsschritt in der mobilen Phase der ersten Trennstufe enthalten. Der Anteil an mobiler Phase in einer Trennstufe entspricht dem Leerraumvolumen der Trennstufe, das sind:

$$V_m = \frac{V_m \cdot \text{HETP}}{L} = \frac{13,88 \text{ cm}^3 \cdot 1,1 \text{ mm}}{1500 \text{ mm}} = 0,0102 \text{ cm}^3$$

$$n_{\text{CO}_2}^m = \frac{p_2 \cdot V_2}{z_2 \cdot R \cdot T_2} = \frac{60 \text{ bar} \cdot 10,2 \cdot 10^{-6} \text{ l}}{0,68 \cdot 0,0832 \cdot \frac{1 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 313 \text{ K}} = 34,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Nach der ersten Verteilung enthalten:

Die stationäre Phase: $n_B^s = n_B - n_B^m$
 $n_{\text{CO}_2}^s = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$
 $n_{\text{Ü}}^s = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

Die mobile Phase : $n_B^m = n_B - n_B^s$
 $n_{\text{CO}_2}^m = 34,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

Mit $n_B = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ und $K = y_B/x_B = 0,027$ (aus Tabelle 14) folgt aus

$$K = y_B/x_B = \frac{n_B^m}{n_B^m + n_{\text{CO}_2}^m} \cdot \frac{n_B^s + n_{\text{CO}_2}^s + n_{\text{Ü}}^s}{n_B^s} = 0,027$$

und

$$n_B = n_B^s + n_B^m = 4,2 \cdot 10^{-7}$$

$$\left. \begin{array}{l} n_B^m = 4,14 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \\ n_B^s = 3,79 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \end{array} \right\} \text{ in der ersten Trennstufe.}$$

Der Molenbruch in der flüssigen bzw. der Gasphase der ersten Trennstufe ist dann

$$x_B = 4,45 \cdot 10^{-2}$$

$$y_B = 1,20 \cdot 10^{-3}$$

Im Laufe des chromatographischen Prozesses nimmt das Peakmaximum nach Gleichung 8 schnell ab. So wird beispielsweise nach 10 Trennstufen nur noch 12,6 %, nach 100 Trennstufen nur noch 4,0 % der Ursprungskonzentration in der ersten Trennstufe vorhanden sein. Dem Zustand der idealen Verdünnung wird bei den Untersuchungen also sehr nahe gekommen.

5.2.1.2 Bestimmung des Retentionsvolumens

Das Retentionsvolumen wurde durch Messung der Retentionszeit und des zugehörigen Volumenstroms bestimmt. Die Zeitmessung erfolgte mit einer elektronischen Stoppuhr (Typ Hanhart-Digistop), welche beim Einspülen der Probe automatisch ausgelöst wurde. Die Uhr wurde in Additionsschaltung betrieben, d.h., die Anzeige konnte beliebig oft festgehalten werden, ohne daß die Zeitmessung unterbrochen wurde. Während der Registrierung des Peaks auf dem Schreiberstreifen wurde die Anzeige der Uhr dann kurz angehalten, wenn auf der positiven bzw. negativen Flanke bestimmte Marken (z.B. 0,1; 0,2; ... 0,8 mV) erreicht wurden. Aus Abbildung 13 wird das Verfahren erkennbar. Zur Bestimmung der Retentionszeit mittelt man die gemessenen Zeiten für Marken

gleicher Höhe auf der positiven und der negativen Flanke. Bei symmetrischen Peaks legt dieser Wert die Lage des Maximums fest. Bei unsymmetrischen Elutionskurven nähern sich die ermittelten Zeiten mit zunehmender Höhe der Marken asymptotisch der Lage des Maximums. Die Abweichung der Mittelwerte von der Lage des Maximums ist dann gleichzeitig ein Maß für die Unsymmetrie des Peaks.

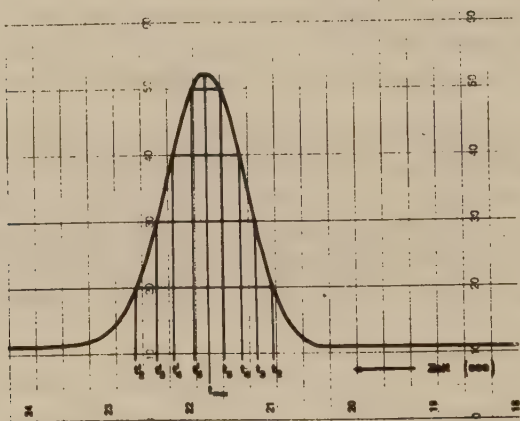


Abb.13: Charakteristischer Peak zur Ermittlung der Retentionszeit

Der Volumenstrom wurde mit der in Kapitel 4.5 beschriebenen Meßvorrichtung jeweils vor und nach einer Probeneinspülung ermittelt. Als Grundlage für die Berechnung des Retentionsvolumens wurde der Mittelwert aus beiden Messungen verwendet.

In Gleichung 37 wird zur Bestimmung des K-Faktors die Größe $(V_R - V_m)$ eingesetzt. Dieser Ausdruck wird oft auch als Nettoretentionsvolumen V_{Rn} bezeichnet. Um dieses bestimmen zu können, ist die Kenntnis von V_m notwendig. Bei der Gaschromatographie benutzt man zur Bestimmung des Leerraumvolumens V_m Gase, welche möglichst ohne Wechselwirkung mit der stationären Phase durch die Säule wandern ($k = 0$). Damit ist nach Gleichung 10 das Retentionsvolumen V_R gleich dem Leerraumvolumen V_m .

Zur Bestimmung des Leerraumanteils der hier verwendeten Säulen und der Übergänge vom Probeneinlaßteil zur Säule wurde Methan benutzt. Bei hohen Drücken kann die Wechselwirkung des Methans mit der stationären Phase nicht mehr vernachlässigt werden. Deshalb muß in solchen Fällen das Eigenretentionsvolumen des Gases berücksichtigt werden. Dazu ist die Kenntnis des Verteilungsgleichgewichtes bei einem bestimmten Druck und bei geringer Konzentration notwendig. Deshalb wurde der Verteilungskoeffizient des Methans im System Kohlendioxid/Methan/Ölsäure im Autoklaven bei verschiedenen Drücken vermessen. Mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten kann das korrekte Leerraumvolumen der Versuchsanordnung mit Gleichung 37 berechnet werden.

Für die in dieser Arbeit verwendeten Säulen ergaben sich die in Tabelle 2 angegebenen mittleren Leerraumvolumina.

Tabelle 2: Die Leerraumvolumina der in dieser Arbeit verwendeten Trennsäulen

Versuchs-Nr.	V_m (cm ³)
1 - 51	9,47 ± 0,15
52 - 153	9,78 ± 0,12
154 - 392	13,88 ± 0,14

Wird das Retentionsvolumen des Methans bei sehr kleinem Gesamtdruck bestimmt, so ist der K-Faktor des Methans in den Systemen Kohlendioxid/Methan/Ölsäure bzw. Kohlendioxid/Methan/Stearinsäure entsprechend groß und die nötige Korrektur wird im Vergleich zu anderen Fehlerquellen (wie z.B. Gasstrommessung, Temperatur- und Druckkorrektur usw.) verschwindend klein. Die Totvolumina werden dann direkt erhalten.

5.2.1.3 Konstanz der Versuchsbedingungen

Die Temperatur

Mit der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Temperaturregelung gelingt es durch Anpassung der Heizleistung an die Wärmeverluste die örtliche Temperatur auf $\pm 0,005$ K konstant zu halten. Abbildung 14 stellt ein Temperatur-Zeit-Diagramm dar, welches mit einem Thermistor mit sehr kurzer Ansprechzeit und einem Knauer-Präzisions-Temperaturmeßgerät etwa in der Mitte des Behälters aufgenommen wurde. Man erkennt an dem dargestellten Temperatursprung von 0,1 K, daß die Welligkeit der Temperatur unter 0,01 K liegt.

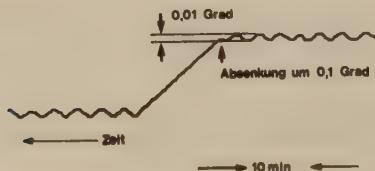


Abb.14: Temperatur-Zeit-Diagramm mit Temperatursprung

Der Druck

Der erforderliche Druck der mobilen Phase wurde mit der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Einrichtung erzeugt. Die Druckmessung erfolgte unmittelbar am Säuleneingang mit einem Feinmeßmanometer der Klasse 0,3. Das Manometer wurde mit einer Präzisionsdruckwaage (Dreyer, Rosenkranz & Droop) geeicht. Die jeweils abgelesenen Werte wurden der Eichung entsprechend korregiert. Mit den verwendeten Meßgeräten konnten Druckänderungen im Chromatographen erst erfaßt werden, die 0,1 bar überschritten. Mit Hilfe der beschriebenen Regelkreise konnte der Druck während der Versuche so konstant gehalten werden, daß innerhalb der Meßgenauigkeit keine Druckänderung feststellbar war. Langfristige Änderungen des Betriebsdruckes, die von Änderungen der Umgebungsparameter herrührten, wurden bei der Auswertung berücksichtigt.

Strom der mobilen Phase

Wesentlich für die genaue Bestimmung des Retentionsvolumens ist die zeitliche Konstanz des Stromes der bewegten Phase. In Abschnitt 5.2.1.2 ist die Meßmethode für das Retentionsvolumen bzw. die Messung des Gasstromes beschrieben. Die erreichte Gleichmäßigkeit des Stromes sei hier an einem Beispiel gezeigt. Die Versuche 278 bis 290 wurden innerhalb eines Tages unter konstanten Bedingungen durchgeführt. Der Mittelwert des Volumenstroms der mobilen Phase betrug $1,1436 \pm 0,0009 \text{ (cm}^3/\text{sec)}$. Dieser Wert wurde aus 16 Einzelmessungen verteilt auf eine Versuchszeit von über 6 Stunden ermittelt, wobei der Betriebsdruck 81,6 bar und die Temperatur 313 K betrugen. Die zeitliche Schwankung von 0,6 % liegt in der Größenordnung des Meßfehlers für den Volumenstrom. Der Fehler, der durch die zeitliche Änderung des Gasstromes entsteht, kann somit vernachlässigt werden.

5.2.1.4 Der Einfluß von Verunreinigungen in der Proben- substanz auf den nach der fluidchromatographischen Methode bestimmten Verteilungskoeffizienten

Gaschromatographische Verfahren zur Bestimmung von Verteilungskoeffizienten sind bekanntlich unempfindlich gegenüber Verunreinigungen in der Probensubstanz. Zur Prüfung der Frage, in wie weit das auch für die Fluidchromatographie gilt, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe wurden K-Faktoren durch Einzelmessungen ermittelt und mit Messungen verglichen, bei denen mehrere Stoffe im Gemisch vorlagen. In einer zweiten Versuchsreihe wurden die eingespülten Proben mit Methan-Impulsen überlagert und aus den Retentionsdaten die K-Faktoren ermittelt.

Für die erste Versuchsreihe wurden Substanzen gewählt, deren Retentionszeiten sich wenig unterscheiden. Werden die Substanzen gemeinsam eingespritzt, so durchdringen sich die Peaks im Laufe ihrer Wanderung durch die Säule und eine gegenseitige Beeinflussung wird wahrscheinlich. Die K-Faktoren der Versuche 232 und 233 wurden im Gemisch bestimmt, während die Einzelwerte unter gleichen Bedingungen aus den Versuchen 230 und 231 ermittelt wurden. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 3: Gegenüberstellung von K-Faktoren, die nach verschiedenen Methoden ermittelt wurden

Stoff	K-Faktor	
	aus Einzelbestimmung	aus dem Gemisch
Propan	0,567	0,569; 0,559
Isobutan	0,318	0,318; 0,317

Aus den Versuchen geht hervor, daß keine signifikanten Unterschiede zwischen den K-Faktoren der Einzelprobe und denen aus dem Gemisch der Stoffe bestimmten Werten besteht.

Die zweite Versuchsreihe wurde folgendermaßen durchgeführt: Zuerst wurde die Probe einer Substanz in den Chromatographen eingespült, deren Retentionszeit relativ groß ist. Nach dem Aufgeben der Probe wurde eine andere Substanz eingespült, deren Retentionszeit sehr klein war, so daß sie vor der zuerst aufgegebenen Substanz eluiert wurde. Im Verlaufe der Wanderung der Peaks durch die Säule wurde die zuerst aufgebene Probe von der später eingespülten Substanz überholt. Als langsam wandernde Probe wurde Aceton verwendet, als schnell wandernde Methan. Es konnten 6 bis 8 Methanimpulse während der Wanderungsphase des Acetons aufgegeben werden. Dabei zeigte sich, daß die nach beiden Methoden bestimmten K-Faktoren im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht voneinander abweichen. So wurde der K-Faktor des Acetons ohne Störung durch Methan zu 0,1160 und mit Methanimpulsen zu 0,1161 bei 55,4 bar und 313 K gefunden.

Aus den Experimenten geht hervor, daß eine gegenseitige Beeinflussung der Verteilung der Probe zwischen stationärer und mobiler Phase durch die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer Komponenten bei den vorliegenden Konzentrationen (siehe auch Kapitel 5.2.1.1) noch nicht stattfindet.

5.2.1.5 Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase

Zur Überprüfung der Brauchbarkeit fluidchromatographischer Methoden zur Bestimmung von Verteilungskoeffizienten ist es erforderlich zu untersuchen, ob die Geschwindigkeit der mobilen Phase einen Einfluß auf das erhaltene Meßergebnis hat. Das heißt mit anderen Worten, ob diffusionsbehinderte Teilschritte die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen mobiler Phase und der stationären Phase verhindern.

Dazu wurde der Verteilungskoeffizient für verschiedene Stoffe bei konstanter Temperatur und konstantem Druck bei verschiedenen Geschwindigkeiten der bewegten Phase bestimmt. Es zeigt sich, wie auch andere Autoren früher für die Gaschromatographie gefunden haben, daß in weiten Bereichen der Geschwindigkeit der mobilen Phase nur geringfügige bzw. keine Abhängigkeit im Rahmen der Meßgenauigkeit feststellbar ist. In Tabelle 4 a und 4 b sind die ermittelten Werte zusammengestellt und in den Abbildungen 6 und 7 auf Seite 35 graphisch dargestellt.

Tabelle 4 a: Der K-Faktor von Benzol im System CO_2 /Benzol/Stearinsäure bei 57 bar, 313 K und verschiedenen Geschwindigkeiten der mobilen Phase

Geschwindigkeit der mobilen Phase (cm^3/sec)	K_{Benzol}
0,0192	0,214
0,0357	0,214
0,0632	0,206
0,0828	0,207
0,0927	0,206

Tabelle 4 b: Der K-Faktor von Benzol im System CO_2 /Benzol/
Ölsäure bei 61,6 bar, 313 K und verschiedenen
Geschwindigkeiten der mobilen Phase

Geschwindigkeit der mobilen Phase (cm^3/sec)	K_{Benzol}
0,0156	0,0280
0,0165	0,0286
0,0167	0,0286
0,0424	0,0281
0,0424	0,0284
0,0586	0,0282
0,0645	0,0288
0,0791	0,0285
0,0794	0,0285

Das System CO_2 /Benzol/Stearinsäure zeigt eine geringe Abhängigkeit des K-Faktors von der Strömungsgeschwindigkeit. Berücksichtigt man jedoch die Unsicherheit der Messungen, so ist dieser Anstieg der K-Faktoren mit verringerter Geschwindigkeit nicht signifikant. Beim System CO_2 /Benzol/Ölsäure ist keine Abhängigkeit der K-Faktoren von der Volumengeschwindigkeit der mobilen Phase feststellbar.

5.2.2 Messungen nach der statischen Methode

5.2.2.1 Die Verteilung von Methan im System CO_2 /Methan/Ölsäure bei geringen Methankonzentrationen

Zur Bestimmung des Leerraumanteils der Säulen wurde, wie in Abschnitt 5.2.1.2 beschrieben, Methan verwendet. Zur Auswertung dieser Versuche ist die Kenntnis des K-Faktors von Methan bei kleinen Konzentrationen notwendig. Das Verteilungsgleichgewicht des Systems CO_2 /Methan/Ölsäure wurde deshalb in einer besonderen Versuchsreihe im Autoklaven nach der statischen Methode untersucht. Die Apparatur und das Verfahren ist in Abschnitt 2.1.1 beschrieben. Eine ausführliche Darstellung der Methode gibt Brunner (80).

Da bei dem oben genannten System zwei gasförmige Komponenten neben der sehr schwerflüchtigen Ölsäure vorliegen, vereinfacht sich die Untersuchung der Proben gegenüber dem bei Brunner beschriebenen Verfahren. Aus dem Autoklaven wurden Proben der Gas- bzw. Flüssigphase abgezogen. Die Gasproben wurden in einen evakuierten Gassammelbehälter eingelassen, bis in diesem ein geringer Überdruck gegenüber der Umgebung herrschte. Von der flüssigen Phase wurde in ein gewogenes und beheiztes Probengefäß mit nachgeschaltetem Gassammelbehälter bekannten Volumens so viel abgezogen, bis in den Gefäßen ebenfalls ein geringer Überdruck gegenüber der Umgebung gemessen wurde. Aus dem Gewicht des schwerflüchtigen Anteils im Probengefäß, der Gesamtmenge einschließlich des Leitungssystems und der Zusammensetzung des Gasanteils läßt sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase ermitteln. Die Untersuchung der Gasproben erfolgte gaschromatographisch.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5: Die Verteilung des Methans und des Kohlendioxids im System $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{Ölsäure}$ bei 313 K und verschiedenen Drücken

Druck (bar)	x_{CH_4}	x_{CO_2}	y_{CH_4}	y_{CO_2}	K_{CH_4}	K_{CO_2}
44,0	0,00145	0,44	0,0156	0,984	10,7	2,2
82,5	0,00101	0,68	0,0037	0,996	3,6	1,5

5.2.2.2 Die Löslichkeit von Kohlendioxid in Ölsäure bzw. Stearinsäure

Zur Ermittlung der K-Faktoren nach Gleichung 37 ist die Kenntnis der Löslichkeit der mobilen in der stationären Phase erforderlich. Die in dieser Arbeit verwendeten Daten sind aus der von Brunner (78) veröffentlichten Arbeit entnommen und wurden durch eigene Messungen nach der statischen Methode ergänzt. Die verwendeten Löslichkeitswerte sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6: Die Löslichkeit von CO_2 in Öl- bzw Stearinsäure. Der Molenbruch x_{CO_2} bei verschiedenen Temperaturen

Druck bar	Ölsäure				Stearinsäure
	313 K	323 K	343 K	363,7 K	313 K
20	0,203	0,190	0,170		0,190
40	0,406	0,370	0,325	0,283	0,356
50	0,502	0,432	0,380		0,426
60	0,580	0,490	0,430	0,380	0,486
70	0,646	0,545	0,471		0,536
80	0,690	0,590	0,505	0,451	0,573
90	0,708	0,625	0,538		0,582
100	0,718	0,650	0,565	0,513	0,590

Die Werte aus Tabelle 6 sind in den Diagrammen 15 und 16 graphisch dargestellt.

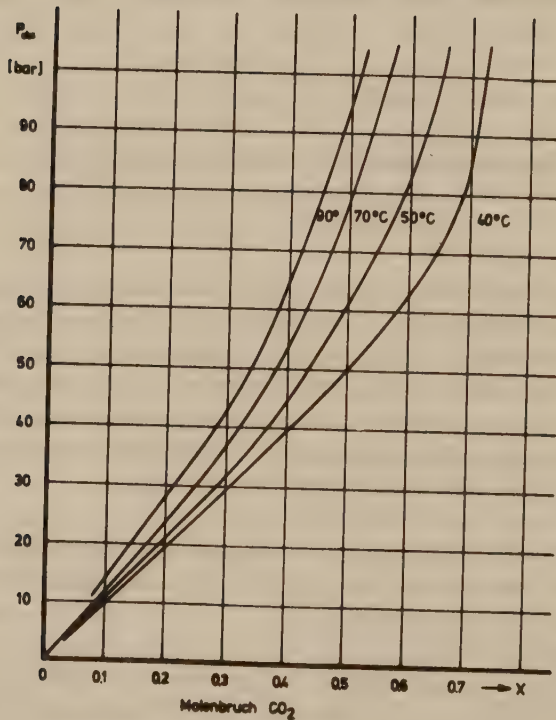


Abb. 15: Die Löslichkeit von Kohlendioxid in Ölsäure als Funktion des Druckes

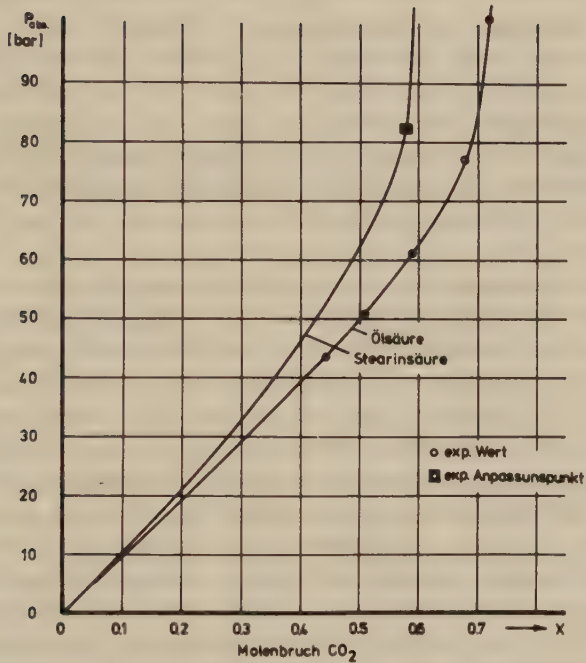


Abb. 16: Die Löslichkeit von Kohlendioxid in Stearinsäure bzw. Ölsäure bei 313 K als Funktion des Druckes

Die Kurve für die Löslichkeit des Kohlendioxids in Stearinsäure wurde mit Hilfe eines Computerprogramms unter Verwendung der modifizierten Redlich-Kwong-Gleichung durch Anpassung an einen experimentellen Punkt berechnet (89,93).

5.2.2.3 Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Konzentration

Wie in Kapitel 3 schon ausgeführt, wird bei der Ableitung der Beziehung zur Ermittlung der K-Faktoren nach dem chromatographischen Verfahren eine lineare Verteilungsisotherme vorausgesetzt. Für den Bereich geringer Konzentrationen ist diese Annahme gerechtfertigt. Messungen von Brunner (80) und auch eigene Untersuchungen haben ergeben, daß der lineare Bereich z.B. beim System CO_2 /Benzol/Ölsäure bei 80 bar und 313 K mindestens bis zu 8 Mol% Benzol in der flüssigen Phase reicht. Eine solch hohe Konzentration wird in dem hier angewandten Verfahren aufgrund der geringen Probenmengen im Chromatographen an keiner Stelle erreicht. Bedingt durch die Schwierigkeiten bei der Untersuchung von Proben aus dem Autoklaven besonders bei kleinen Konzentrationen der verteilten Substanz streuen die nach der statischen Methode bestimmten K-Faktoren beträchtlich. Dies ist hauptsächlich auf Wägefehler aufgrund der kleinen abziehbaren Probenmengen zurückzuführen. Werden die Proben gaschromatographisch untersucht, so sind die mittleren Abweichungen im Verteilungskoeffizienten kleiner als bei dem üblichen Verfahren. Für die gaschromatographische Untersuchung ist es wichtig, daß die Gehalte an unterkritischer Komponente in der Gasphase so klein sind, daß nach der Entspannung der Gasprobe keine flüssige Phase auftritt. In diesem Fall ist lediglich eine Untersuchung der Zusammensetzung notwendig. Der Wägefehler, der durch das Auswiegen des Flüssigkeitsanteils entsteht, kann vermieden werden. Die Proben aus der flüssigen Phase werden in ein gewogenes und evakuiertes Gefäß entspannt, die Menge des flüssigen Anteils wird dann durch Wägung bestimmt. Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erhält man aus der Menge und der Zusammensetzung des flüssigen und des Gasanteils. Der Fehler durch Wägung ist bei der Untersuchung der Probe aus der flüssigen Phase nicht so groß, da die abgezogene Menge im allgemeinen größer ist als die der Gasphase.

Bei diesen Untersuchungen sollten die Verteilungskoeffizienten des verteilten Stoffes bei kleinen Konzentrationen nach der statischen Methode bestimmt werden, um sich den Bedingungen im Fluidchromatographen möglichst weit anzunähern. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Das Verteilungsgleichgewicht von Benzol im System Kohlendioxid(1)/Benzol(2)/Ölsäure(3) bei 313 K

Druck _{abs.} (bar)	Flüssige Phase			Gasphase		
	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	K_2
41,5	0,420	0,023	0,557	0,99965	0,00035	0,015
61,0	0,607	0,066	0,326	0,9980	0,0020	0,030
84,0	0,711	0,084	0,205	0,9903	0,0097	0,115
83,0	0,715	0,071	0,215	0,9935	0,0066	0,093
84,0	0,708	0,060	0,232	0,9937	0,0063	0,105
84,0	0,709	0,046	0,245	0,9956	0,0044	0,096
84,3	0,723	0,045	0,232	0,9949	0,0051	0,113
84,3	0,723	0,041	0,236	0,9955	0,0045	0,110
84,3	0,725	0,038	0,238	0,9955	0,0045	0,119
85,0	0,724	0,040	0,236	0,9957	0,0043	0,107
84,5	0,710	0,029	0,261	0,9968	0,0032	0,110

Die K-Faktoren bei konstantem Druck und konstanter Temperatur sind in Abbildung 17 als Funktion der Konzentration des Benzols in der flüssigen Phase aufgetragen. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Standardabweichung vom Mittelwert. Im untersuchten Bereich ist im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abhängigkeit des K-Faktors von der Konzentration festzustellen. Das bedeutet, daß bei niedriger Benzolkonzentration im System CO_2 /Benzol/Ölsäure bei hohem Druck eine lineare Verteilungsisotherme für Benzol vorliegt. Der nach der fluidchromatographischen Methode bestimmte Wert fügt sich befriedigend in das Diagramm ein.

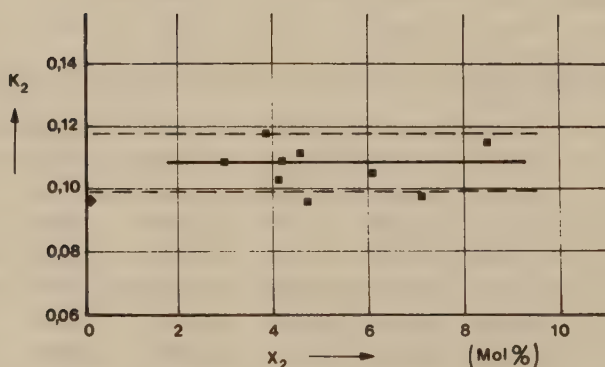


Abb. 17: Der K-Faktor von Benzol im System CO_2 /Benzol/Ölsäure bei 313 K und 84 bar als Funktion der Konzentration in der flüssigen Phase

- Werte nach der statischen Methode
- ◆ Werte nach der fluidchromat. Methode

5.3 Quantitative Bestimmungen mit dem Fluidchromatographen am Beispiel des Systems Methan/n-Decan

Das Interesse der bisherigen Arbeiten über die Chromatographie mit Hilfe überkritischer komprimierter Gase konzentrierte sich im wesentlichen auf qualitative Untersuchungen schwerflüchtiger Komponenten. Dagegen sind systematische Arbeiten über die Verwendung der Fluidchromatographie für quantitativ analytische Arbeiten kaum bekannt geworden.

In einer besonderen Versuchsreihe wurde geprüft, ob mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Fluidchromatographen auch quantitative Bestimmungen möglich sind. Als Beispiel wurden Untersuchungen des Phasengleichgewichtes von Methan und Decan bei höheren Drücken gewählt. Dieses System ist genau vermessen (94). Die beiden Komponenten unterscheiden sich im Siedepunkt erheblich. Solche Systeme lassen sich im Fluidchromatographen ohne Schwierigkeiten unter isobaren und isothermen Versuchsbedingungen untersuchen, was ein Vorzug des Gerätes im Vergleich mit der Gaschromatographie bedeutet. Stoffe mit extremen Unterschieden in ihren physikalischen Eigenschaften können nebeneinander unter Druck analysiert werden, ohne daß Fehler durch unkontrollierte Phasentrennung zu befürchten sind.

Für die Untersuchungen des Phasengleichgewichtes Methan/Decan wurde die Hilfsapparatur nach Abbildung 9 mit in das Temperierbecken des Chromatographen eingebaut. Die Zuleitung 1 wurde an die Probenschleife 6 angeschlossen, so daß aus der flüssigen Phase Proben in den Fluidchromatographen eingespült werden konnten. Die Zuleitung in den Gasraum 9 wurde mit einer Methan-Druckgasflasche verbunden. Im Probengefäß 2 wurde eine kleine Menge n-Decan vorgelegt und das Methan über die Zuleitung 9 in den Gasraum aufgepreßt. Nach Einstellung des Gleichgewichts wurde mit Hilfe des Probenaufgabeventils 5 ein Bruchteil aus der flüssigen Phase in den Chromatographen eingespült.

Die Analyse wurde unter den nachstehenden Bedingungen durchgeführt:

Säule: 1,5 m mit 4,0 mm innerem Durchmesser, Füllung mit
10 % Apiezon L auf Chromosorb WAW

mobile Phase: Kohlendioxid

Betriebsdruck: 130 bar

Betriebstemperatur: 311 K

Detektor: modifizierter FID

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit einem Prozeßrechner (Siemens PR 320).

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des quantitativen Ergebnisses wurden 8 Proben gleicher Zusammensetzung eingespült. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8: Reproduzierbarkeit der quantitativen Bestimmungen

Messung Nr.	Methan Flächen-%	n-Decan Flächen-%
1	90,9	9,1
2	89,5	10,5
3	89,3	10,7
4	89,7	10,3
5	89,5	10,5
6	90,0	10,0
7	89,1	10,9
8	89,5	10,5

Aus Tabelle 8 ist zu entnehmen, daß die erzielte Reproduzierbarkeit sich durchaus mit der in der Gaschromatographie vergleichen läßt.

Für quantitative Untersuchungen ist es notwendig, die relative Empfindlichkeit des Detektors für die einzelnen Komponenten zu kennen. Diese wurde hier durch Vergleich der erhaltenen Flächenwerte bekannter Mengen der beiden Komponenten Methan und Decan bestimmt. Die Ergebnisse der quantitativen Bestimmungen sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. Die angegebenen Werte sind aus Einfachbestimmungen ermittelt worden. Zum Vergleich sind die von Sage und Lacy ermittelten Werte angegeben (94). Die Übereinstimmung der beiden Datensätze ist befriedigend. Die Ergebnisse könnten durch Mehrfachbestimmungen noch besser abgesichert werden.

Tabelle 9: Zusammenstellung der quantitativen Untersuchungen

Systemdruck bar	Methan		Decan	
	Mol%			
	diese Arb.	(94) ⁺	diese Arb.	(94) ⁺
191	55,3	56,0	44,7	44,0
190	55,3	55,6	44,7	44,4
165	51,4	50,8	58,6	49,2
133	43,5	43,9	56,5	56,1
120	40,0	40,7	60,0	59,3
120	38,3	40,7	61,7	59,3
120	41,7	40,7	58,3	59,3
120	40,3	40,7	59,7	59,3
110	39,8	38,4	60,2	61,6
110	39,9	38,4	60,1	61,6
100	36,5	35,9	63,5	64,1

)⁺ Werte aus Abb. 18 abgegriffen

In Abbildung 18 sind die erhaltenen Werte zusammen mit Meßwerten von Reamer, Olds, Sage und Lacy (94) eingetragen.

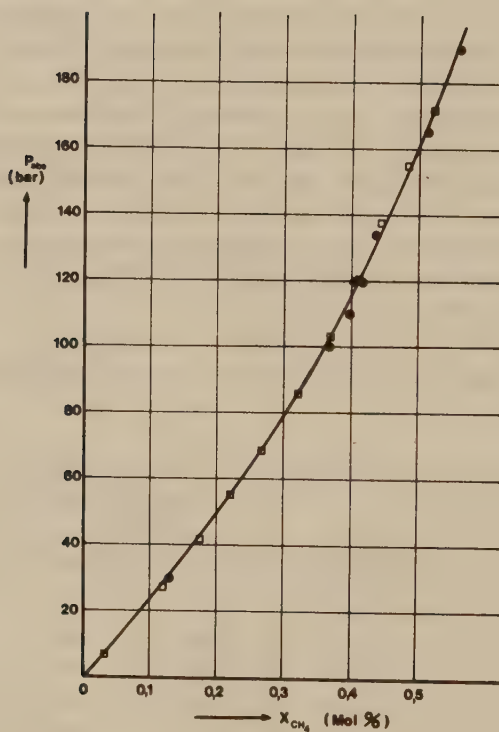


Abb. 18: Ergebnisse der quantitativen Untersuchungen am Beispiel Methan/n-Decan bei 311 K

- Meßwerte aus dieser Arbeit
- Meßwerte aus (94)

Der Vorteil in der Anwendung des Fluidchromatographen lag bei dem hier gewählten Beispiel darin, daß die Proben zur quantitativen Untersuchung nicht entspannt werden mußten und der "Autoklav" direkt im Analysenraum integriert war. Da die Probenmengen nur etwa 100 Mikroliter betragen, konnte mit wesentlich kleineren Stoffmengen gearbeitet werden als bei den üblichen Verfahren. Die umständliche und problematische Probenentnahme unter gleichzeitiger Entspannung entfällt. Durch die kleinen verwendeten Substanzmengen stellt sich das Gleichgewicht schneller ein. Eine Kombination von Gleichgewichtsapparatur mit einem Fluidchromatographen dürfte daher die Messung von Phasengleichgewichten unter Druck an Mehrstoffsystemen im Vergleich zur üblichen statischen Methode erleichtern und beschleunigen. Ein Ausbau des Fluidchromatographen in dieser Richtung scheint attraktiv.

6. Meßergebnisse

6.1 Angewandte Beziehungen zur Ermittlung der K-Faktoren

6.1.1 Berechnung des Volumenstromes der mobilen Phase unter Versuchsbedingungen

Zur Auswertung der Meßergebnisse nach Gleichung 37 ist das Retentionsvolumen V_R auf Säulenbedingungen zu beziehen. Da die Messung des Gasstromes bei Raumtemperatur und Luftdruck erfolgt, müssen die ermittelten Werte auf den Betriebsdruck p_2 und die Temperatur T_2 umgerechnet werden. Dazu wurde die Zustandsgleichung nach Redlich-Kwong benutzt, um möglichst genaue Werte zu erhalten. Die Redlich-Kwong-Parameter wurden aus jeweils zwei experimentellen Meßpunkten ermittelt und zwar so, daß der Kurvenverlauf zwischen den Anpassungspunkten durch die Gleichung gut wiedergegeben wird. Als Grundlage dienten die Werte aus Din, "Thermodynamic Functions of Gases" (8). Mit Hilfe dieser Interpolationsmethode ist es möglich, die berechneten Werte mit einer Genauigkeit von besser als 1 % an die experimentellen Daten anzupassen. Entsprechend ist die Umrechnung der experimentell bestimmten Werte auf die Betriebsbedingungen des Fluidchromatographen von gleicher Genauigkeit.

Die Berechnung der Redlich-Kwong-Parameter

Die Zustandsgleichung nach Redlich-Kwong 41 wird nach dem Parameter b aufgelöst.

$$p = \frac{R \cdot T}{\bar{V} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{V}(\bar{V} + b)} \quad 41$$

Wendet man Gleichung 41 auf zwei experimentelle Punkte an und löst nach b auf, so erhält man eine Gleichung 3. Grades, welche folgende Form hat:

$$\begin{aligned}
 & b^3 + b^2 \left(\frac{RT_1^{3/2} \bar{V}_1 - RT_2^{3/2} \bar{V}_2 + T_2^{1/2} p_2 \bar{V}_2 \bar{V}_1 - T_1^{1/2} p_1 \bar{V}_1 \bar{V}_2}{T_1^{1/2} p_1 \bar{V}_1 - T_2^{1/2} p_2 \bar{V}_2} \right) + \\
 & + b \left(\frac{R(T_1^{3/2} \bar{V}_1^2 - T_2^{3/2} \bar{V}_2^2 + \bar{V}_1 \bar{V}_2 (T_2^{3/2} - T_1^{3/2})) + T_2^{1/2} p_2 \bar{V}_2^2 - T_1^{1/2} p_1 \bar{V}_1^3}{T_1^{1/2} p_1 \bar{V}_1 - T_2^{1/2} p_2 \bar{V}_2} \right) \\
 & + \left(\frac{RV_1 \bar{V}_2 (T_2^{3/2} \bar{V}_2 - T_1^{3/2} \bar{V}_1 + T_1^{1/2} p_1 \bar{V}_1^2 - T_2^{1/2} p_2 \bar{V}_2^2)}{T_1^{1/2} p_1 \bar{V}_1 - T_2^{1/2} p_2 \bar{V}_2} \right) = 0 \quad (42)
 \end{aligned}$$

Den Parameter a erhält man durch Einsetzen des berechneten b-Wertes in die Ausgangsbeziehung. Die Rechnungen wurden mit einem Kleinrechner (TI 59, Texas Instruments) durchgeführt. Die Lösung der Gleichung 42 erfolgte nach dem Newtonschen Näherungsverfahren.

Die erhaltenen Werte für die Parameter der Redlich-Kwong-Gleichung für Kohlendioxid sind in der Tabelle 10 zusammengefaßt.

Berechnet man mit diesen Daten Volumen, Molzahl oder den Kompressibilitätsfaktor, so wird die Abweichung von den experimentellen Werten zwischen zwei Anpassungspunkten im angegebenen Bereich an keiner Stelle größer als 1 %.

Tabelle 10: Aus experimentellen Daten bestimmte Parameter der Redlich-Kwong-Gleichung für CO_2 , basierend auf den Literaturwerten 1 bis 5 und 8.

Gültigkeitsbereich (bar)	Temperatur (K)	a ($\text{K}^{1/2} \text{l}^2 \text{bar/mol}$)	b (l/mol)
15 - 20	313	65,26	0,02746
20 - 25	313	61,82	0,02464
25 - 30	313	61,44	0,02398
30 - 40	313	64,43	0,02899
40 - 50	313	65,88	0,03115
50 - 60	313	64,48	0,02927
60 - 80	313	65,66	0,03067
80 - 90	313	63,70	0,02983
15 - 20	323	60,28	0,02308
40 - 65	323	62,27	0,02676
60 - 90	323	64,31	0,02983
15 - 25	343	61,61	0,02746
40 - 120	343	62,62	0,02903
15 - 25	363	63,45	0,03141
25 - 30	363	63,83	0,03197
30 - 40	363	64,92	0,03350
40 - 60	363	61,24	0,02847
60 - 80	363	60,89	0,02806
80 - 100	363	62,50	0,02970

$\bar{V}$ = Molvolumen

Index 1 : Kennzeichnung des Anpassungspunktes 1

Index 2 : Kennzeichnung des Anpassungspunktes 2

Die nach der Molzahl aufgelöste Redlich-Kwong-Gleichung hat folgende Form:

$$n^3 + f_1 n^2 + f_2 n + f_3 = 0 \quad (43)$$

mit

$$f_1 = \frac{(pT^{1/2}b^2 + RT^{3/2}b - a) \cdot V}{a \cdot b}$$

$$f_2 = \frac{RT^{3/2} V^2}{a \cdot b}$$

$$f_3 = - \frac{pT^{1/2}V^3}{a \cdot b}$$

Nach dem Volumen aufgelöst, ergibt sich für n Mole folgender Ausdruck

$$V^3 + f_1^* V^2 + f_2^* V + f_3^* = 0 \quad (44)$$

mit

$$f_1^* = - \frac{n \cdot R \cdot T^{3/2}}{p \cdot T^{1/2}}$$

$$f_2^* = \frac{n^2 (a - p \cdot T^{1/2} b^2 - R \cdot T^{3/2} b)}{p \cdot T^{1/2}}$$

$$f_3^* = - \frac{n^3 a \cdot b}{p \cdot T^{1/2}}$$

Die Umrechnung der gemessenen Volumina auf Säulenbedingungen erfolgte folgendermaßen:

1. Berechnung des Molstromes der mobilen Phase aus Werten, die bei p_1 und T_1 gemessen wurden (Redlich-Kwong-Parameter bei p_1 und T_1 ermittelt) nach Gleichung 43.

2. Berechnung des Volumenstromes unter Säulenbedingungen, d.h., bei p_2 und T_2 (Redlich-Kwong-Parameter bei diesem Druck und dieser Temperatur ermittelt) aus dem Molstrom nach Gleichung 44.

6.1.2 Berechnung des Kompressibilitätsfaktors

Zur Berechnung des Kompressibilitätsfaktors der mobilen Phase unter Versuchsbedingungen wurde eine Beziehung benutzt, die ebenfalls auf der Redlich-Kwong-Gleichung aufbaut (6). Es wurden dazu die für den entsprechenden Bereich ermittelten Konstanten a und b eingesetzt.

Es gilt

$$z^3 - z^2 + z (a^2 p - b^2 p^2 - b^* p) - a^2 b^* p^2 = 0 \quad (45)$$

wobei z = Kompressibilitätsfaktor

$$a^2 = \frac{a}{R^2 T^{5/2}} \quad (46)$$

$$b^* = \frac{b}{R \cdot T} \quad (47)$$

Die berechneten Werte stimmen mit experimentellen Daten sehr gut überein.

6.2 Zusammenfassung der Ergebnisse und Erläuterung der Tabellen

Im Anhang sind sämtliche Meßwerte in Form von Tabellen zusammengefaßt. Die Tabellen 13/1-23 enthalten die Versuchsnummer, den Druck p_1 und die Temperatur T_1 , bei denen der Strom der mobilen Phase V_1 gemessen wurde, den daraus berechneten Molstrom $\dot{n}$, den Versuchsdruck p_2 und die Versuchstemperatur T_2 , auf die der Volumenstrom $\dot{V}_1$ umgerechnet wurde. Dieser Wert wird mit $\dot{V}_2$ bezeichnet. In der letzten Spalte ist der Kompressibilitätsfaktor der mobilen Phase bei p_2 und T_2 angegeben.

Alle Werte sind mit der Stellenzahl eingetragen, mit der sie für die Berechnungen der K-Faktoren herangezogen wurden. Rundungen wurden erst bei den K-Faktoren durchgeführt.

Die Tabellen 14/1-23 enthalten die K-Faktoren. Der Versuchsnummer ist die untersuchte Substanz zugeordnet. Der Versuchsdruck p_2 und die Versuchstemperatur T_2 sind nochmals zur Übersicht aufgeführt. In der 5. Spalte steht die Retentionszeit und anschließend das Produkt aus dem Volumenstrom V_2 und Retentionszeit, das Retentionsvolumen V_R . Die Spalte 7 enthält den Molenbruch x_1 der überkritischen Komponente in der stationären Phase. Schließlich ist in der letzten Spalte der berechnete K-Faktor für die untersuchten Substanzen angegeben. Wie bei den Tabellen 13/1 - 23 sind die Größen mit der für die Berechnung verwendeten Stellenzahl eingetragen. Nur der errechnete K-Faktor ist gerundet.

Die für die Versuche eingesetzten stationären Phasen sind der Tabelle 11 zu entnehmen. Die der Berechnung zugrunde liegenden Mengen an Trennflüssigkeit W sind in Spalte 3 aufgeführt.

Tabelle 11: Art und Menge der stationären Phasen für die Versuche 1 bis 392

Versuch Nr.	Bezeichnung	Gesamtmenge in der Säule (mol)
1 - 50	Stearinsäure	$1,59 \cdot 10^{-3}$
52 - 76	Ölsäure	$0,789 \cdot 10^{-3}$
77 - 115	Ölsäure	$0,739 \cdot 10^{-3}$
116 - 147	Ölsäure	$0,630 \cdot 10^{-3}$
154 - 392	Ölsäure	$4,69 \cdot 10^{-3}$

Zur Übersicht sind in Tabelle 12 die im Anhang aufgeführten Versuchsdaten nach untersuchten Stoffen alphabetisch geordnet. In den Spalten 2 und 3 sind Kochpunkt und Molgewicht der untersuchten Substanzen angegeben. Alle weiteren Spalten enthalten die Versuchsnummern, unter denen die Versuchsdaten der in Spalte 1 aufgeführten Stoffe in den Tabellen 13/1 bis 14/23 im Anhang eingetragen sind. Diese Versuchsnummern sind in Tabelle 12 nach den Systemen CO_2 /Substanz/Stearinsäure und CO_2 /Substanz/Ölsäure und nach der Versuchstemperatur geordnet.

Tabelle 12: Übersicht über die durchgeführten Versuche

Substanz	Kp °C	MG	Versuchsnummer				
			Stearin- säure 40°C	40°C	50°C	70°C	90°C
Acetaldehyddimethylacetal	64	90,1		187,205,315		264,281	
Aceton	56,2	58,1	11,22, 39	62,63,84 103,118,119 173,174,175 212,237,310	127,342 359,363	140,141 145,251 262,263 275,317	375,379 392
Äthan	-88,5	30,1		169,199,230 294,301,304	341,347 349,357 365	246,332 365	373,381 387
Äthylenglykoldimethyl- äther	85	90,1		162,185,207 208,241		253,279 323	
Äthylmethylketon	79,6	72,1	40	64,85,104 184,213		287,319	
Benzol	80,2	78,1	3-10,17 20,32,33 50,51	74-76,95 96,115,116 117,120-125 137,154-157 165,166,197 198,226-229 291,292,312	126,132 133-136 147,343 346,358 362	138,139 142,144 245,260 274,318	374,378 390
i-Butan	-10,2	58,1		200,231,232 233,297,298 307	340,352 354,368	248,290 331	370,384 386
n-Butan	-0,5	58,1		167,199,231 296,299,306	338,351 356,367	247,259 273,329 336	372,383 389

Tabelle 12: Fortsetzung

i-Butylmethylketon	106	100,2	41	65,86,105 192,214	288
Cycloheptan	119	98,2		68,89,108 176,188,209 220	283
Cyclohexan	80,8	84,2	1,2,21 34	67,88,107 178,179,219 243	255,265 282,328
Cyclopentan	49,5	70,1		66,87,106 172,218,243 313	255,265 282,337
Chloroform	60,7	119,4	48	72,91,111 194,216,239	254,267 286,326
Diäthyläther	34,6	74,1		196,206,240 316	256
Dichlormethan	40,7	84,9	47	71,90,110 193,215,238 311	254,266 285,325
2,2-Dimethylbutan	49,7	86,2		159,182,201 235,309	250,268 278,322
2,4-Dimethylpentan	80,8	100,2		160,183,202 236	250,269 278,321
Dioxan	104	88,1	46	69,94,114 223	
Essigsäureäthylester	77,1	88,1		163,164,190 244	258,267 284
Essigsäuremethylester	57,0	74,1		189,221,244	257,267 284
Formaldehyddimethylacetal	42,3	76,1		161,186,204 242,314	252,264 280,324

Tabelle 12: Fortsetzung

n-Heptan	98,3	100,2	13,24 36	55,78,98		261,276	376,377 391
n-Hexan	68,8	86,2	12,23 35	52-54,77,97 158,180,181 203,234,308	128-130 344,345 360,361	146,249 261,289 320	
Methan	-164	16,0		170,199,230 232,233,293 302,303	337,348 353,364	246,259 270-272 333,334	369,380 385
i-Octan	99,3	114,2	15,26 38	57,80,100 177,211		277	
n-Octan	125,8	114,2	14,25 37	56,79,99 171,210		276	
Propan	-44,5	44,1		168,200,231 232,233,295 300,305	339,350 355,366	247,259 272,330	371,382 388
Propionsäureäthylester	80,6	88,1		191,222			
Propionsäuremethylester	99	102,1		224			
Tetrachlorkohlenstoff	76,7	153,8	49	73,92,112 195,217			
Toluol	110,8	92,1	16,27 42	58,81,101 225			
o-Xylol	143,6	106,2	18,19 28,29 43	59,82,102			
m-Xylol	139	106,2	30,44	60,82			
p-Xylol	138,4	106,2	31,45	61,83			

6.3 Graphische Darstellung der Ergebnisse

6.3.1 Die K-Faktoren als Funktion des Druckes

Die Abbildungen 19 bis 29 im Anhang zeigen die Druckabhängigkeit der K-Faktoren der vermessenen Substanzen in den Systemen Kohlendioxid/Substanz/Ölsäure bzw. Kohlendioxid/Substanz/Stearinsäure. Parameter ist die Temperatur. In den Darstellungen ist $\ln K_2$ gegen den Gesamtdruck p_2 aufgetragen, in der Abbildung 19 $\ln K_2$ gegen $\ln p_2$.

Nur in den Fällen, in denen wenigstens drei Werte bei verschiedenen Drücken und konstanter Temperatur gemessen wurden, sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

6.3.2 Die K-Faktoren als Funktion der Temperatur

Die Abbildungen 30 bis 32 zeigen die Temperaturabhängigkeit der K-Faktoren einiger Substanzen bei konstantem Druck. Parameter ist der Druck. Da die Werte zur Ermittlung der K-Faktoren nicht exakt bei den entsprechenden Drücken gemessen wurden, sind in die Diagramme Daten eingetragen, die durch graphische Interpolation aus den Abbildungen 19 bis 27 erhalten wurden.

Aufgetragen ist $\ln K_2$ gegen $1/T$.

6.4 Diskussion der Ergebnisse

6.4.1 Zur Druckabhängigkeit der K-Faktoren

Aus den graphischen Darstellungen nach Abbildung 19 bis 29 lassen sich einige grundsätzliche Tendenzen ablesen.

Je tiefer die Systemtemperatur ist, um so steiler ist der Anstieg der K-Faktoren mit dem Druck.

Je größer das Molekulargewicht der verteilten Probe ist, um so stärker wirkt sich der Druck auf die Löslichkeit in der mobilen Phase aus.

Trägt man $\ln K$ gegen $\ln p$ für verschiedene Substanzen auf, so haben die Kurven wegen $K = \frac{y}{x} = \frac{p_0}{p}$ für $p \rightarrow 0$ in der oben gewählten Darstellungsweise die Steigung - 1.

Die Kurven $\ln K = f(p)$ besitzen ein Minimum, welches um so weiter nach niedrigen Drücken hin verschoben ist, je tiefer die Temperatur und je größer das Molekulargewicht der verteilten Substanz ist.

Die beobachteten Effekte erklären sich aus den Eigenschaften von Hochdruckphasengleichgewichten. Die Abbildung 33 zeigt schematisch das Phasenverhalten von Dreistoffsystemen unter Druck, wie sie bei diesen Untersuchungen vorlagen. Eine sehr schwer flüchtige Komponente 3, der verteilte Stoff 2 und die überkritische Komponente 1 bilden die Kanten des abgebildeten Prismas. Die Seitenflächen stellen jeweils die binären p-x-Diagramme dar. Durch waagerechte Schnitte erhält man das Phasendiagramm des Dreistoffsystems bei konstantem Druck. Bei den in der Fluidchromatographie angewandten geringen Konzentrationen der Komponente 2 liegt der betrachtete Bereich in der Nähe der Linie 1 - 3. Den Molenbruch y_2 erhält man aus dem Schnittpunkt der Konnoden mit der rechten

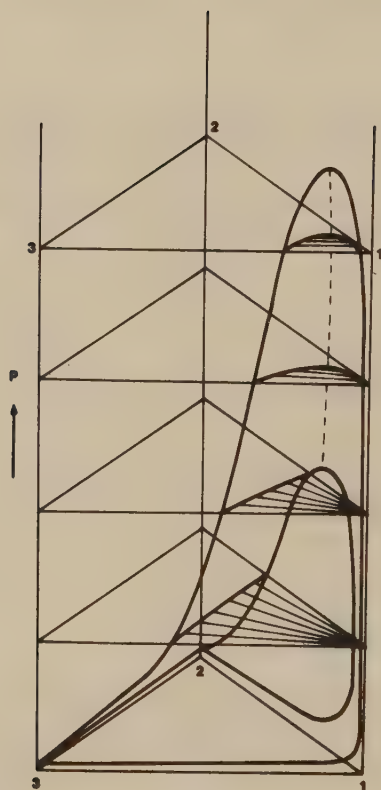


Abb. 33: Das Phasenverhalten eines ternären Systems bei einer Temperatur, die höher ist als die kritische Temperatur der Komponente 1

Phasengrenzlinie, der Molenbruch x_2 in der flüssigen Phase ist der dazugehörige Wert auf der Seite der schwerflüchtigen Komponente 3. Der K-Faktor wird durch die Neigung der Konnoden und ihre Lage im Zweiphasengebiet gegeben. Besteht nur geringe Mischbarkeit in der Gasphase, so sind die Konzentrationen y_2 des verteilten Stoffes klein. So lange die Systeme 1-2 und 1-3 unterkritisch sind, ist die Phasengrenzlinie der flüssigen Phase lang, die der Gasphase kurz. Die Konnoden müssen strahlenartig von der Phasengrenzlinie in der Ecke der überkritischen Komponente zur Phasengrenzlinie der flüssigen Phase verlaufen. Die Konzentration in der flüssigen Phase wird sich deshalb nur wenig mit dem Druck ändern, die in der Gasphase wird stets kleiner sein. Es wird deshalb nur eine verhältnismäßig geringe Druckabhängigkeit der K-Faktoren beobachtet.

Zwischen den kritischen Drücken des binären Systems 1-2 und dem des Systems 1-3 ändert sich der Charakter des Zweiphasengebietes. Man erhält eine geschlossene Koexistenzlinie für die flüssige und die gasförmige Phase. In diesem Gebiet ändert sich der K-Faktor mit dem Druck stärker, da die Konnoden dann ihre Richtung stärker ändern können. Verlaufen die Konnoden parallel zur Basislinie 1-3, so ist der K-Faktor der Komponente 2 gleich 1. Wandert der kritische Punkt des Systems zur Seite der schwerflüchtigen Komponente hin, so wechselt die Neigung der Konnoden ihr Vorzeichen, der K-Faktor der Komponente 2 nimmt Werte über 1 an. Der kritische Druck des Systems 1-2 ist dann verhältnismäßig hoch, wenn die Komponente 2 eine relativ schwerflüchtige Komponente ist. Deshalb findet man bei solchen Proben einen Anstieg der K-Faktoren mit dem Druck erst bei höheren Systemdrücken. Dieser verläuft aber dann um so steiler.

Da bei höheren Systemdrücken auch eine erhöhte Flüchtigkeit der Komponente 3 besteht, sind Messungen von K-Faktoren mit der in Abschnitt 4 beschriebenen Apparatur nicht ohne apparative Ergänzungen möglich. Durch die später erörterten Maßnahmen kann auch dieser Arbeitsbereich erschlossen werden.

6.4.2 Zur Temperaturabhängigkeit der K-Faktoren

In den Abbildungen 30 bis 32 ist die Temperaturabhängigkeit der K-Faktoren bei verschiedenen Drücken dargestellt. Aus diesen Diagrammen werden folgende Eigenschaften der Systeme erkennbar:

Die Temperaturabhängigkeit der K-Faktoren der Komponente 2 ist um so geringer, je höher der Druck im System ist. Bei niedrigen Drücken besteht ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln K$ und $1/T$.

Bei hohen Drücken durchlaufen die K-Faktoren ein schwach ausgebildetes Minimum.

Bei den untersuchten Systemen aus den Komponenten Kohlendioxid/Kohlenwasserstoff/Ölsäure wurde gefunden, daß bei höheren Drücken die K-Faktoren nur wenig von der Temperatur abhängen. In Abbildung 30 ist der Logarithmus der K-Faktoren von verschiedenen Kohlenwasserstoffen als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Kurven für 80 bar Systemdruck zeigen ein schwach ausgeprägtes Minimum. Ausgenommen davon ist die Kurve für Äthan, welches unter den Versuchsbedingungen überkritisch ist. Daraus erklärt sich der abweichende Verlauf. Für Komponenten, deren kritische Temperatur oberhalb der Versuchstemperatur liegt, beeinflußt bei niedrigen Drücken der Dampfdruck und die Löslichkeit der untersuchten Komponente in der stationären Phase im starken Maße die Temperaturabhängigkeit der K-Faktoren. Es wird ein linearer Zusammenhang in der gewählten Darstellungsweise erhalten. Bei hohen Drücken sind die Verhältnisse komplizierter, weil die Wechselwirkungskräfte mit der mobilen Phase als weitere Einflußgröße hinzukommen.

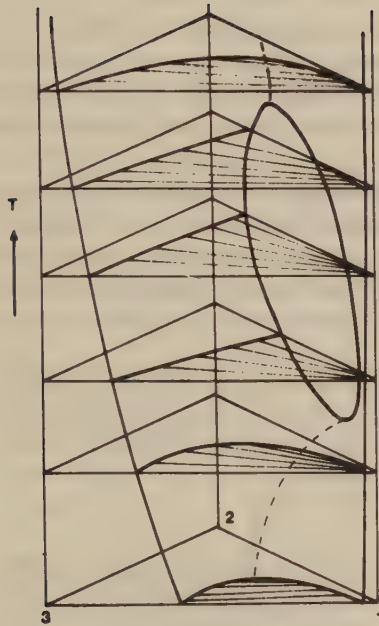


Abb.34 : Das Phasenverhalten eines ternären Systems bei konstantem Druck

Die Abbildung 34 zeigt das Phasenverhalten eines Dreistoffsystems bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur. Die beobachteten Abhängigkeiten der K -Faktoren von der Temperatur lassen sich mit Hilfe dieser Darstellung erklären.

Entsteht im binären System 1-2 bei höheren Temperaturen ein Zweiphasengebiet, so kann der K -Faktor mit steigender Temperatur abnehmen. Verkleinert sich die Mischungslücke bei höheren Temperaturen wieder, so ist ein Anstieg des K -Faktors mit der Temperatur zu erwarten. Die Kurve $\ln K$ gegen $1/T$ hat ein Minimum. Das wurde bei den vorliegenden Ergebnissen auch beobachtet.

6.4.3 Korrelationen für verschiedene Stoffgruppen

Für die praktische Anwendung bei technischen Berechnungen ist es von Vorteil, wenn Beziehungen bekannt sind, welche die K-Faktoren für verschiedene Substanzgruppen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur allgemein beschreiben.

Für die Gaschromatographie wurde experimentell gefunden, daß sich bei konstantem Druck und konstanter Temperatur lineare Beziehungen zwischen dem Logarithmus der Retentionsvolumina und dem Molekulargewicht bzw. der Kohlenstoffzahl von Gliedern homologer Reihen ergeben (11,92).

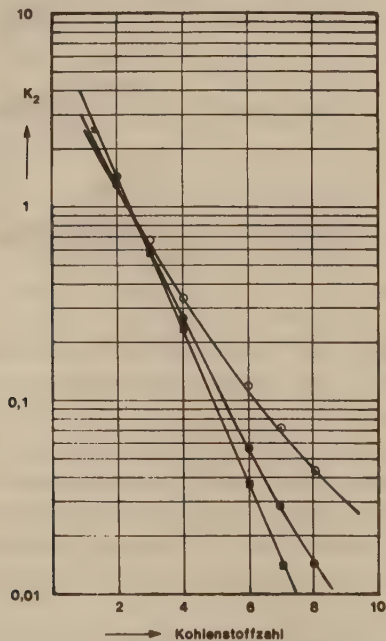


Abb. 35: Der K-Faktor von Kohlenwasserstoffen im System $\text{CO}_2/\text{KW}/\text{Ölsäure}$ bei 313 K als Funktion der Kohlenstoffzahl

■ 40 bar

● 60 bar

○ 80 bar

In Abbildung 35 ist $\ln K$ von n-Kohlenwasserstoffen gegen die Kohlenstoffzahl für verschiedene Drücke aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen, daß bis etwa 60 bar im System CO_2 /Kohlenwasserstoff/Ölsäure bei 313 K mit guter Näherung ebenfalls lineare Beziehungen vorliegen. Bei 80 bar ergeben sich deutliche Abweichungen von der Geraden, da die Löslichkeit der höheren Homologen in der mobilen Phase durch die Wechselwirkungskräfte mit dem komprimierten Gas zunimmt. Eine Extrapolation auf höhere Homologe ist daher bei Drücken über 60 bar mit größeren Fehlern behaftet. Andere Substanzgruppen verhalten sich ähnlich.

6.4.4 Vergleich der fluidchromatographisch gewonnenen Werte mit solchen, die nach der statischen Methode ermittelt wurden

Einige Autoren haben gute Übereinstimmung von gaschromatographisch bestimmten Verteilungskoeffizienten mit auf anderem Wege ermittelten Daten gefunden (12,13,17,24). Hier sollen nach der fluidchromatographischen Methode bestimmte Werte mit solchen aus statischen Versuchen verglichen werden.

In Abbildung 36 sind die Werte aus Tabelle 7 zusammen mit Werten aus den Tabellen 14/1 - 23 eingetragen. Es ist eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse feststellbar. Das bestätigt die Gültigkeit der angewandten Beziehungen und die Brauchbarkeit der fluidchromatographischen Methode zur Bestimmung von Verteilungskoeffizienten.

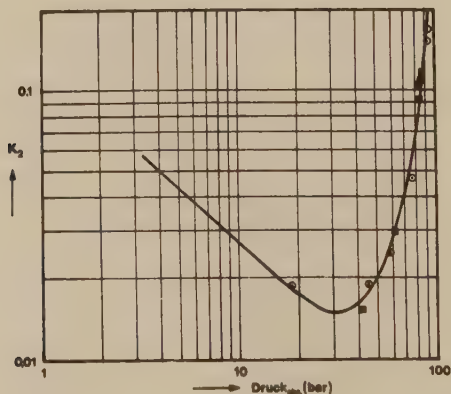


Abb. 36 : Vergleich der K-Faktoren, die nach der statischen bzw. fluidchromatographischen Methode bestimmt wurden. System CO_2 /Benzol/Ölsäure
 ○ FC-Methode ■ statische Methode

6.5 Fehlerbetrachtung

Zur Berechnung der K-Faktoren wurde die Gleichung 37 herangezogen:

$$K_i = \frac{z \cdot R \cdot T \cdot w}{p(V_R - V_m)(1 - x_1)} \quad (37)$$

Der relative Fehler, der dadurch entsteht, daß einzelne Glieder dieser Gleichung mit Unsicherheiten behaftet sind, läßt sich berechnen nach

$$\frac{\Delta K_i}{K_i} = \frac{\Delta z}{z} + \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta w}{w} + \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta V_R + \Delta V_m}{V_R - V_m} + \frac{\Delta x_1}{1 - x_1}$$

wobei die Unsicherheit von R vernachlässigbar ist.

Die maximalen Meßfehler der einzelnen Meßgrößen werden wie folgt geschätzt:

Temperatur T_2 : $T_{\text{gemessen}} \pm 0,2 \text{ K}$
 Druck p_2 : $p_{\text{gemessen}} \pm 0,1 \text{ bar}$
 Beladung w : 1 %
 Retentionsvolumen V_r : 1 %
 Leerraumvolumen V_m : 1 %
 Löslichkeit x_1 : 1 %
 Kompressibilitätsfaktor : 1 %

Legt man zur Berechnung des relativen Fehlers einer Einzelmessung die Daten des Versuches 190 zugrunde, so erhält man folgende Fehlerabschranke:

$$\begin{aligned}
 \text{Zahlenwerte zu Versuch 190 : } T_2 &= 313,2 \text{ K} \\
 p_2 &= 61,5 \text{ bar} \\
 W &= 4,69 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\
 V_R &= 83,33 \text{ cm}^3 \\
 V_m &= 13,88 \text{ cm}^3 \\
 x_1 &= 0,58 \\
 z &= 0,67
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta K}{K} &= \frac{0,0067}{0,67} + \frac{0,2}{313,2} + \frac{4,69}{4,69} \cdot 10^{-5} + \frac{0,1}{61,5} + \frac{0,8333 + 0,1388}{83,33 - 13,88} + \\
 &+ \frac{0,0058}{1 - 0,58} =
 \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta K}{K} = 0,01 + 0,0006 + 0,01 + 0,016 + 0,014 + 0,0138 = 0,050$$

Bestimmt wird die Fehlerschranke hauptsächlich durch die Unsicherheit in der Berechnung des Retentionsvolumens und durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung der Löslichkeit der mobilen in der stationären Phase. Das Produkt aus Retentionszeit und Volumenstrom läßt sich sehr genau ermitteln. Wird dieses Volumen unter Benutzung der Redlich-Kwong-Gleichung auf Säulenbedingungen umgerechnet, so wird die Fehlerschranke einerseits durch die Unsicherheit bei der Anpassung der Redlich-Kwong-Parameter an experimentell ermittelte pVT-Daten in der Nähe des kritischen Bereiches, andererseits durch die Unvollkommenheit der Zustandsgleichung bestimmt.

Trägt man $\frac{\Delta K}{K}$ unter konstanten Bedingungen gegen $(V_R - V_m)$ auf, so erhält man die in Abbildung 37 dargestellte Funktion des relativen Fehlers in Abhängigkeit vom Nettoretentionsvolumen. Aus der graphischen Darstellung ist erkennbar, daß für Nettoretentionsvolumina unter 5 cm^3 bei diesen Bedingungen die Fehlerschranke sehr schnell anwächst.

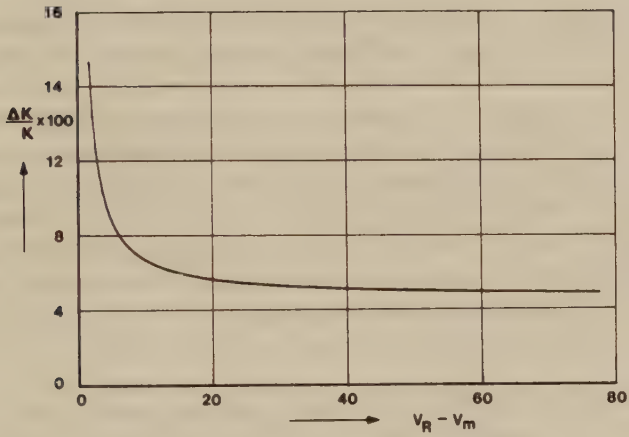


Abb. 37: Der relative Fehler bei der Bestimmung der K-Faktoren als Funktion des Nettoretentionsvolumens unter den Versuchsbedingungen nach Beispiel 190

7. Ausblick

Es wurde gezeigt, daß Phasengleichgewichtsdaten bei hohen Drücken und niedrigen Konzentrationen der verteilten Komponente mit Hilfe von chromatographischen Methoden mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden können. Oft ist es aber erforderlich, diese Daten als Funktion der Konzentration zu kennen. Möglichkeiten zur chromatographischen Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit bietet die Auswertung von Durchbruchskurven (Abbildung 1) oder die Verwendung von radioaktiv markierten Substanzproben. Das letztere Verfahren ist apparativ aufwendiger und erfordert umfangreiche Sicherheitsvorkehrungen.

Zur Erweiterung des Anwendungsbereiches der in Kapitel 4 beschriebenen Apparatur werden einige Ergänzungen vorgeschlagen.

Zur Untersuchung von Verteilungsgleichgewichten mit stationären Phasen erhöhter Löslichkeit in der mobilen Phase ist der Anschluß eines UV- bzw. IR-Detektors in den Hauptstrom der bewegten Phase notwendig. Dabei muß der Detektor unter Systemdruck betrieben werden, um keine Störungen durch Phasentrennungen zu erhalten. Es wären damit auch Untersuchungen an den bisher verwendeten stationären Phasen bei noch höheren Drücken möglich. Mit einem bis zu 150 bar druckbeständigem UV- Detektor wurden erfolgversprechende Vorversuche unternommen.

Sollen Durchbruchskurven zur Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit der K-Faktoren erzeugt werden, so ist es erforderlich, die bewegte Phase mit einem Teilstrom der zu verteilenden Probe zu mischen. Unter Druck ist die Herstellung solcher Gemische besonders schwierig. Die Kompression von Mischungen, die bei niedrigen Drücken hergestellt wurden, ist nur möglich, wenn während und nach der Kompression kein Mehrphasengebiet durchlaufen wird. Stellt man das Gemisch

unter Druck durch Vereinigen zweier Teilströme aus reiner überkritischer Komponente und einem mit der Probe gesättigten Teilstrom her, so werden diese Schwierigkeiten umgangen. Eine geeignete Mischvorrichtung ließe sich mit Hilfe von Druckreglern und Kapillaren oder Mikroblenden realisieren.

Die Messung von Diffusionskoeffizienten im kritischen Gebiet ist mit den üblichen Methoden relativ schwierig. Das fluidchromatographische Verfahren könnte hier eine wertvolle Ergänzung zu den bekannten Methoden werden. Aus der Peakform können Diffusionskoeffizienten in der fluiden und auch in der flüssigen stationären Phase ermittelt werden. Dazu ist die Kenntnis der genauen Peakform notwendig. Insbesondere müssen Verfälschungen der Aufzeichnung des Peaks durch ein zu träges Registriersystem ausgeschlossen werden. Die üblicherweise verwendeten Kompensationsschreiber sind zur genauen Erfassung der Peakform nicht geeignet. Versuche mit einem Gerät zur Registrierung von schnellen Vorgängen (Transientenrecorder der Fa. N.F. Circuit Design, Vertrieb nbn Starnberg) waren erfolgversprechend. Auch mit einem leistungsfähigen Prozeßrechner könnte die Peakform in der gewünschten Weise aufgezeichnet werden. Diese Lösung hätte noch den Vorteil, daß die rechnerische Verarbeitung der Meßwerte unmittelbar mit dem Rechner erfolgen könnte.

Das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten der Chromatographie mit Überkritischen komprimierten Gasen dürfte von ähnlicher Ausdehnung sein, wie das der Gaschromatographie bei normalen Drücken. Es sei hier insbesondere auf die Möglichkeiten zur Untersuchung von Problemen des Stofftransportes, der Reaktionskinetik und der Adsorption neben der in dieser Arbeit behandelten Untersuchungen von Phasengleichgewichten hingewiesen.

8. Verzeichnis der Abkürzungen

- A* Koeffizient zur Berücksichtigung der konvektiven Längsdurchmischung
- A' Säulenkonstante, abhängig von der Art und Anordnung der Säulenfüllung
- a Redlich-Kwong-Parameter
- B Zahl der theoretischen Trennstufen einer Säule
- B' Diffusionskoeffizient der axialen Diffusion in der Gasphase
- B* Koeffizient zur Berücksichtigung der Molekulardiffusion
- b Redlich-Kwong-Parameter
- C* Koeffizient zur Berücksichtigung der verzögerten Gleichgewichtseinstellung
- C' Koeffizient zur Berücksichtigung der Stoffaustauschverzögerung beim Übergang von der Gasphase in die flüssige Phase
- c Konzentration
- c* Gleichgewichtskonzentration
- c_m Konzentration der verteilten Substanz in der mobilen Phase
- c_s Konzentration der verteilten Substanz in der stationären Phase
- D' Koeffizient zur Berücksichtigung der Stoffaustauschverzögerung beim Übergang von der flüssigen in die Gasphase
- D_f Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase
- D_g Diffusionskoeffizient in der Gasphase
- d_f Filmdicke der stationären Phase auf dem Trägermaterial
- d_m Effektive Diffusionsweglänge im strömenden Trägergas
- d_p Partikeldurchmesser
- d_s Effektive Diffusionsweglänge im ruhenden Trägergas
- E' Koeffizient, der den Einfluß des ruhenden Gases in der Säule berücksichtigt
- F_(n,r) Bruchteil von der Gesamtmenge der aufgegebenen Probe in der n-ten theoretischen Trennstufe nach r Gleichgewichtseinstellungen

G_m	Anteil der verteilten Probe in der mobilen Phase
G_s	Anteil der verteilten Probe in der stationären Phase
HETP	Höhe einer theoretischen Trennstufe
h	Höhe eines Peaks
$h_{\max}$	Maximalhöhe eines Peaks
K_i	K-Faktor der Substanz i
k	Verteilungskoeffizient nach der Definition von Martin und Synge (10)
k°	Verteilungskoeffizient nach der Definition von Glueckauf (36)
k^*	Verteilungskoeffizient nach der Definition von Jones und Kieselbach (73)
N	Nummer der letzten Trennstufe einer Säule
n	Laufzahl
n_i	Molzahl der Substanz i
$\dot{n}$	Molstrom
n_0	Zahl der theoretischen Trennstufen, die innerhalb der Auftragungsbande liegen
n_z	Zahl der theoretischen Trennstufen vom Massenzentrum der Auftragungsbande bis zum Säulenende
p	Druck
q	Mengenverhältnis der verteilten Substanz zwischen mobiler und stationärer Phase im Gleichgewichtszustand
R	Gaskonstante
r	Zahl der Verteilungsschritte
T	Temperatur
t	Zeit
u	Strömungsgeschwindigkeit
u_0	Strömungsgeschwindigkeit am Säulenausgang
V	Volumen
$\dot{V}$	Volumenstrom
$\bar{V}$	Molvolumen
ΔV	Volumenbruchteil
V_m	Leerraumvolumen einer Säule, Totvolumen
V_R	Retentionsvolumen
V_{Rn}	Nettoretentionsvolumen
V_s	Volumen der stationären Phase in einer Säule

V_T	Volumen des Trägermaterials einer Säule
V_Z	Volumen der Säule vom Massenzentrum der Auftragungs- bande bis zum Säulenende
v_m	Volumen der mobilen Phase in einer Trennstufe
v_{tr}	Volumen einer theoretischen Trennstufe
v_s	Volumen der stationären Phase in einer theoretischen Trennstufe
W	Molzahl der Trennflüssigkeit (stationäre Phase) in einer Säule
$W_{kor}(p,T)$	Molzahl der stationären Phase in einer Trenn- säule bei p und T
x_i	Molenbruch der Substanz i in der stationären Phase
y_i	Molenbruch der Substanz i in der mobilen Phase
z	Kompressibilitätsfaktor
α	Winkel
γ	Labyrinth-Faktor
λ	Faktor zur Berücksichtigung der konvektiven Längs- durchmischung
σ	Standardabweichung
σ^2	Varianz
σ_{gem}	experimentell gefundene Standardabweichung an einem eluiertem Peak

Substanzbezogene Indizes:

- 1 mobile Überkritische Komponente
- 2 verteilter Stoff
- 3 stationäre Phase

9. Literaturverzeichnis

- (1) Landolt Börnstein. - 6.Aufl. - Bd.2/1. - 1971.
- (2) Landolt Börnstein. - 6.Aufl. - Bd.4. - 1976.
- (3) Agefco - Firmenschrift "Alles über CO₂".
- (4) Vukalovich M.P., Altunin V.V.: Thermophysical Properties of Carbon Dioxide. - London 1968.
- (5) Buse Firmenschrift "Kohlensäure".
- (6) Reid R.C., Sherwood T.K.: The Properties of Gases and Liquids. - New York 1968.
- (7) Perry R.H., Chilton C.H.: Chemical Engineers Handbook. - New York 1973.
- (8) Din F.: Thermodynamic Functions of Gases. - Vol.1. - London 1962.
- (9) Hrapia H., Leibnitz E.; Z. physik. Chemie. - Bd.217. - H.5/6. - S.273.
- (10) Martin A.J.P., Synge R.L.M.; Biochem J. - 35. - 1941. - S.1358.
- (11) James A.T., Martin A.J.P.; Biochem. J. - 50. - 1952. - S.679.
- (12) Pierotti G.J., Deal C.H., Derr E.L., Porter P.E.; J. Am. Chem. Soc. - 78. - 1956. - S.2989.
- (13) Porter P.E., Deal C.H., Stross F.H.; J. Am. Chem. Soc. - 78. - 1956. - S.2999.
- (14) Anderson J.R.; J. Am. Chem. Soc. - 78. - 1956. - S. 5692.
- (15) Anderson J.R., Napier K.H.; Australian J. Chem. - 10. - 1957. - S.250.
- (16) Littlewood A.B., Phillips C.S.G., Price D.T.; J. Chem. Soc. - 77. - 1955. - S.1480.
- (17) Kwantes A., Rijnders G.W.A.; in: "Gas-Chromatography 1958". - London Butterworths 1958.
- (18) Adlard E.R., Khan M.A., Whitman B.T.; in: "Gas-Chromatography 1960". - London Butterworths 1960.
- (19) Evered S., Pollard F.H.; Ind. Eng. Chem. - Vol.59. - No.10. - 1967. - S.451.

- (20) Desty D.H., Goldup A.; in: "Gas-Chromatography 1960". - London Butterworths 1960.
- (21) Freegard G.F., Stock R.; Nature. - 192. - 1961. - S.257.
- (22) Hofstee T., Kwantes A., Rijnders G.W.A.; Chem. Weekblad. - 57. - 1961. - S.: B 335.
- (23) Martire D.E., Pollara L.Z.; J. Chem. Eng. Data. - 10. - 1965. - S.40.
- (24) Cruickshank A.J.B., Everett D.H., Westaway M.J.; Trans. Farad. Soc. - 61. - 1965. - S.235.
- (25) Everett D.H.; Trans. Farad. Soc. - 61. - 1965. - S.1637.
- (26) Pescar R.E., Martin J.J.; Anal. Chem. - 38. - 1966. - S.1661.
- (27) Kwantes A., Rijnders G.W.A.; in: "Gas-Chromatography 1958". - London Butterworths 1958.
- (28) Martin R.L.; Anal. Chem. - 33. - 1961. - S.347.
- (29) Martin R.L.; Anal. Chem. - 35. - 1963. - S.116.
- (30) Martire P.E.; Anal. Chem. - 38. - 1966. - S.244.
- (31) Locke D.C.; J. Phys. Chem. - 69. - 1965. - S.3768.
- (32) Taylor G.I.; Proc. Roy. Soc. (London). - A 219. - 1953. - A 223. - 446. - A 225. - 1954. - 473.
- (33) Giddings J.C., Seager S.L.; Ind. Eng. Fund. - 1. - 1962. - S.277.
- (34) Grushka E., Maynard V.R.; Chem. Tech. - 1974. - S.560.
- (35) Van Deemter J.J., Zuiderweg F.J., Klinkenberg A.; Chem. Eng. Sci. - Vol.5. - 1956. - S.271.
- (36) Glueckauf E.; J. Chem. Soc. (London). - 1947. - S. 1302. / Trans. Farad. Soc. - 51. - 1955. - S.34.
- (37) Giddings J.C.: Dynamics of Chromatography. - New York 1965.
- (38) Cremer E., Huber H.; Angew. Chemie. - 73. - 1961. - S.461.
- (39) Goley M.J.E.; in: "Gas-Chromatography 1958". - London Butterworths 1958.
- (40) Bohemen J., Purnell J.H.; J. Chem. Soc. (London). - 1961. - S.360

- (41) Helfferich F., Peterson D.L.; Science. - Vol.142. - 1963. - S.661.
- (42) Haynes H.W.; Chem. Eng. Sci. - Vol.30. - 1975. - S.955.
- (43) Tamaru K.; Nature. - 183. - 1959. - S.319.
- (44) Magee E.M.; Ind. Eng. Chem. Fundamentals. - 2. - 1963. - S.32.
- (45) Klesper E., Corwin A.H., Turner D.A.; J. Org. Chem. - 27. - 1962. - S.700.
- (46) Stalkup F.I., Kobayashi R.; A. I. Ch. E. J. - 1963. - S.121.
- (47) Stalkup F.I., Deans H.A.; A. I. Ch. E. J. - 9. - 1963. - S.106.
- (48) Stalkup F.I., Kobayashi R.; J. Chem. Eng. Data. - 8. - 1963. - S.106.
- (49) Stalkup F.I.: The Study of High Pressure Vapor-Liquid-Equilibria by Gas-Liquid-Partition Chromatography, Ph. D. thesis. - Houston Rice Univ. - 1961.
- (50) Koonce K.T.: Generalization of Gas-Liquid Partition Chromatography to Study Multikomponent Vapor-Liquid-Equilibria at High Pressures, Ph. D. thesis. - Houston Rice Univ. - 1962.
- (51) Koonce K.T., Kobayashi R.; J. Chem. Eng. Data. - 9. - 1964. - S.494.
- (52) Helfferich F.; J. Chem. Educ. - 41. - 1964. - S.410.
- (53) Koonce K.T., Deans H.A., Kobayashi R.; A. I. Ch. E. J. - 11. - 1965. - S.259.
- (54) Peterson D.L., Helfferich F.; J. Phys. Chem. - 69. - 1965. - S.1283.
- (55) Gilmer H.B.: The Study of High Pressure Vapor Solid Equilibria by Gas Chromatography, Ph. D. thesis. - Houston Rice Univ. 1963.
- (56) Van Horn L.D., Kobayashi R.; J. Chem. Eng. Data. - 12. - 1967. - S.294.
- (57) Klesper E., Corwin A.H., Turner D.A.; J. Org. Chem. - 27. - 1962. - S.700.
- (58) Sie S.T., Rijnders G.W.A., van Beersum W.; Separ. Sci. - 1966. - S.459.

- (59) Sie S.T., Rijnders G.W.A.; Separ. Sci. - 2. - 1967. - S.699.
- (60) Sie S.T., Rijnders G.W.A.; Separ. Sci. - 2. - 1967. - S.729.
- (61) Sie S.T., Rijnders G.W.A.; Separ. Sci. - 2. - 1967. - S.755.
- (62) Myers M.N., Giddings J.C.; Separ. Sci. - 1. - 1966. - S.761.
- (63) Bartmann D., Schneider G.M.; C I T . - 42. - 1970. - S.702.
- (64) Bartmann D.; Berichte der Bunsenges. - Bd.76. - Nr.314. - 1972. - S.336.
- (65) Bartmann D.: Experimente und physikalisch chemische Grundlagen zur Fluidchromatographie. - Diss. - Bochum Ruhr-Univ. 1972.
- (66) Zhuse T.P.; Petroleum. - 23. - 1960. - S.298.
- (67) Peter S., Brunner G., Riha R., C I T . - 46. - 1974. - S.623.
- (68) Valteris R.L.; Birmingham Univ. Chem. Eng. - 17. - 1966. - S.238.
- (69) Riha R.: Die Trennung schwerflüchtiger Stoffe mit Hilfe komprimierter Gase in Bodenkolonnen dargestellt am Beispiel der Trennung von Ölsäure Mono- und Diglycerid. - Diss. - Friedr.-Alex.-Univ. Erlangen 1976.
- (70) Zhuse T.P., Kapelyushnikov; Russ. Patent Nr. 113325. - 1955
- (71) Messmore H.E.; Philips Petroleum Co. - US Patent 2420185.
- (72) Giddings J.C., Myers M.N., King J.W.; J. of Chromat. Sci. - 7. - 1969. - S.276.
- (73) Kieselbach R.; Anal. Chem. Vol.32. - No.7. - 1960. - S.880.
- (74) Giddings J.C., Seager S.L., Stucki L.R., Steward G.H.; Anal. Chem. - Vol.32. - No.7. - 1960. - S.867.
- (75) Haynes H.W.; Chem. Eng. Sci. - Vol.30. - 1975. - S.995.
- (76) Giddings J.C.: Dynamics of Chromatography. - New York 1965.

- (77) Bohemen J., Furnell J.H.; J. Chem. Soc. (London). - 360. - 1961. - S.2630.
- (78) Brunner G.: Phasengleichgewichte in Anwesenheit komprimierter Gase und ihre Bedeutung bei der Trennung schwerflüchtiger Stoffe. - Habil.-Schr. - Erlangen Friedr.-Alex.-Univ. 1978.
- (79) Pilz V.; Verfahrenstechnik. - 9. - Nr.6. - 1975. - S.280.
- (80) Brunner G.: Die Phasengleichgewichte der Systeme n-Heptan/Stickstoff, Methylcyclohexan/Stickstoff und Methylcyclohexan/n-Heptan/Stickstoff bei höheren Drucken und Temperaturen. - Diss. - Erlangen Friedr.-Alex.-Univ. 1972.
- (81) Schneider G.M.; Fortschr. chem. Forschung. - 13. - 1969. - S.559.
- (82) Hala E., Pick J., Fried V., Vilim O.: Gleichgewicht - Flüssigkeit - Dampf. - Berlin 1960.
- (83) Alwani Z., Schneider G.M.: Berichte der Bunsenges. Phys. Chem. - 73. - 1969. - S.294.
- (84) Khan M.A.; in: Gas Chromatography 1962. - London Butterworths 1962.
- (85) Schweich D., Villiermaux J.; Ind Eng. Chem. Fundam. - Vol.17. - No.1. - 1978. - S.1.
- (86) Slattery J.C., Bird R.B.; A. I. Ch. E. J. - 4. - 1958. - S.137.
- (87) Künzel J.: Die Analyse von Gemischen schwerflüchtiger Substanzen mit Hilfe der Gaschromatographie unter hohen Drucken. - Dipl.-Arb. - Erlangen Friedr.-Alex.-Univ. 1974.
- (88) Wan, Dodge; Ind. Eng. Chem. - 32. - 1940. - S.95.
- (89) Hederer H.; Private Mitteilung. - Erlangen 1977.
- (90) Löhrl-Thiel H.: Die Diffusion von Wasserstoff in Squalelan in Abhängigkeit von Druck und Temperatur und die Beeinflussung der Diffusion des Wasserstoffs durch gelöstes Kohlendioxid. - Diss. - Erlangen Friedr.-Alex.-Univ. 1978.
- (91) Kuss E., Golley H.; Berichte der Bunsenges. - Bd.76. - No.2. - 1972. - S.131.

- (92) Myers M.N., Giddings J.C.; Prog. Sep. Purific. - Vol. 3. - 1970. - S.133
- (93) Hederer H., Peter S., Wenzel H.; Chem. Eng. J. - 11. - 1976. - S.183.
- (94) Reamer, Olds, Sage, Lacey; Ind. Eng. Chem. - 34. - 1942. - S. 1526.
- (95) Hoffmann U., Gerlach K.; CIT.- 48. - 1976. - S.784.
- (96) Kühne J.; Chromatographia - 11. - 1978. - S. 403.

10. Anhang 1

Tabellen der Meßwerte

Tabelle 13/1 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	P_1	T_1	$\dot{n}$	P_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
1	4,955	0,978	294,16	0,19920	56,3	313,16	0,06496	0,705
	4,929	0,978	294,16	0,19815	56,3	313,16	0,06462	0,705
2	4,942	0,978	294,16	0,19867	56,3	313,16	0,06479	0,705
3	4,945	0,978	294,46	0,19862	56,2	313,16	0,06492	0,705
4	4,948	0,978	294,46	0,19873	57,2	313,16	0,06321	0,699
5	4,974	0,972	293,76	0,19888	57,0	313,16	0,06363	0,700
6	6,481	0,972	294,16	0,25879	57,0	313,16	0,08279	0,700
7	7,262	0,971	294,46	0,28970	57,0	313,16	0,09269	0,700
8	2,805	0,972	294,86	0,11175	57,5	313,16	0,03521	0,696
9	1,510	0,972	294,66	0,06018	57,8	313,16	0,01880	0,694
10	1,510	0,973	293,66	0,06048	57,1	313,16	0,01930	0,699
11	5,727	0,973	294,46	0,22870	57,2	313,16	0,07276	0,699
12	5,727	0,973	294,46	0,22870	57,4	313,16	0,07235	0,697
13	5,735	0,973	294,46	0,22901	57,3	313,16	0,07266	0,698
14	5,733	0,973	294,86	0,22902	57,3	313,16	0,07266	0,698
15	5,731	0,973	294,86	0,22891	57,9	313,16	0,07143	0,694
16	5,741	0,974	295,16	0,22910	58,2	313,16	0,07089	0,691
17	5,727	0,978	294,66	0,22978	57,4	313,16	0,07268	0,697
18	5,735	0,976	295,31	0,22908	58,2	313,16	0,07888	0,691
19	5,764	0,976	295,66	0,22997	58,2	313,16	0,07116	0,691

Tabelle 13/2 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	P_1	T_1	$\dot{n}$	P_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
20	3,605	0,982	291,66	0,14675	40,2	313,16	0,076465	0,805
21	3,606	0,982	291,86	0,14667	40,2	313,16	0,076433	0,805
22	3,614	0,982	292,16	0,14690	40,0	313,16	0,077062	0,806
23	3,603	0,982	292,16	0,14646	40,3	313,16	0,076314	0,805
24	3,608	0,982	292,16	0,14668	41,1	313,16	0,074306	0,800
25	3,616	0,982	293,56	0,14628	41,2	313,16	0,073850	0,799
26	3,602	0,981	293,36	0,14565	41,6	313,16	0,072640	0,797
27	3,609	0,983	293,66	0,14607	41,9	313,16	0,072170	0,795
28	3,637	0,986	293,66	0,14764	47,0	313,16	0,062594	0,765
29	3,563	0,990	294,66	0,14469	42,7	313,16	0,069731	0,790
30	3,596	0,966	293,46	0,14309	41,3	313,16	0,072070	0,799
31	3,596	0,966	293,46	0,14309	41,3	313,16	0,072070	0,799
32	3,602	0,968	293,96	0,14348	41,3	313,16	0,072263	0,799
33	6,424	0,978	296,16	0,25628	70,6	313,16	0,055877	0,591
34	6,425	0,978	296,16	0,25632	70,5	313,16	0,056053	0,592
35	6,423	0,978	296,26	0,25615	70,5	313,16	0,056016	0,592
36	6,428	0,978	296,76	0,25591	70,5	313,16	0,055964	0,592
37	6,423	0,978	296,76	0,25573	70,5	313,16	0,055924	0,592
38	6,434	0,978	296,76	0,25615	70,5	313,16	0,056015	0,592
39	6,290	0,989	292,16	0,25738	70,5	313,16	0,056266	0,592

Tabelle 13/3 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
40	6,297	0,989	292,66	0,25720	70,6	313,16	0,056058	0,591
41	6,309	0,989	292,66	0,25770	70,7	313,16	0,055980	0,590
42	6,309	0,989	292,66	0,25770	70,6	313,16	0,056164	0,591
43	6,324	0,989	292,66	0,25833	70,5	313,16	0,056473	0,592
44	6,321	0,989	292,66	0,25818	70,6	313,16	0,056270	0,591
45	6,290	0,991	292,66	0,25742	70,5	313,16	0,056270	0,592
46	6,293	0,991	293,16	0,25712	70,6	313,16	0,056038	0,591
47	6,301	0,991	293,66	0,25701	70,6	313,16	0,056013	0,591
48	6,307	0,991	293,66	0,25724	70,6	313,16	0,056063	0,591
49	6,314	0,990	293,86	0,25711	70,6	313,16	0,056037	0,591
50	6,313	0,990	294,16	0,25681	70,6	313,16	0,055971	0,591
51	6,297	0,990	295,16	0,25528	70,4	313,16	0,055973	0,592
52	5,844	0,981	295,86	0,23427	70,3	313,16	0,051424	0,593
53	5,844	0,981	296,16	0,23403	70,3	313,16	0,051371	0,593
54	5,843	0,981	295,86	0,23423	70,4	313,16	0,051262	0,592
55	5,866	0,981	296,16	0,23491	70,4	313,16	0,051412	0,592
56	5,886	0,981	296,16	0,23571	70,5	313,16	0,051590	0,592
57a	5,932	0,983	295,96	0,23820	70,5	313,16	0,051961	0,591
57b	5,983	0,983	295,96	0,24018	70,6	313,16	0,052403	0,591
58	6,023	0,983	295,96	0,24177	70,5	313,16	0,052751	0,591

Tabelle 13/4 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
59	6,054	0,983	295,96	0,24301	70,5	313,16	0,053020	0,591
60	6,066	0,983	295,96	0,24351	70,5	313,16	0,053131	0,591
61	6,061	0,983	296,16	0,24313	70,5	313,16	0,053048	0,591
62	6,074	0,983	296,16	0,24367	70,5	313,16	0,053165	0,591
63	5,966	0,985	293,96	0,24179	70,5	313,16	0,052753	0,591
64	5,973	0,985	294,66	0,24150	70,5	313,16	0,052688	0,591
65	5,986	0,985	294,66	0,24201	70,5	313,16	0,052800	0,591
66	5,993	0,985	295,16	0,24190	70,5	313,16	0,052776	0,591
67	5,994	0,985	295,16	0,24190	70,5	313,16	0,052775	0,591
68	6,005	0,985	295,66	0,24193	70,5	313,16	0,052782	0,591
69	6,004	0,985	295,66	0,24190	70,5	313,16	0,052774	0,591
70	6,003	0,985	295,66	0,24188	70,5	313,16	0,052770	0,591
71	6,011	0,985	295,96	0,24195	70,5	313,16	0,052787	0,591
72	6,010	0,985	296,16	0,24171	70,5	313,16	0,052740	0,591
73	5,990	0,987	295,16	0,24201	70,5	313,16	0,052797	0,591
74	5,985	0,987	295,16	0,24200	70,5	313,16	0,052800	0,591
75								
76	5,946	0,987	296,46	0,23940	59,1	313,16	0,072118	0,684
77	5,944	0,988	296,56	0,23931	59,2	313,16	0,072003	0,684
78	5,946	0,988	296,66	0,23931	59,2	313,16	0,071910	0,684

Tabelle 13/5 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
79	5,940	0,988	296,66	0,23903	59,3	313,16	0,071621	0,683
80	5,941	0,988	296,66	0,23912	59,3	313,16	0,071647	0,683
81a	5,841	0,996	295,66	0,23800	59,4	313,16	0,071186	0,683
81b	5,805	0,996	295,66	0,23651	59,4	313,16	0,070522	0,682
82a	5,806	0,996	295,96	0,23630	59,2	313,16	0,070981	0,682
82b	5,850	0,996	295,96	0,23805	59,2	313,16	0,071506	0,683
82c	5,803	0,996	296,16	0,23602	59,2	313,16	0,070900	0,683
83	5,811	0,996	296,66	0,23593	59,3	313,16	0,070680	0,683
84	5,816	0,993	296,96	0,23503	59,4	313,16	0,070218	0,682
85	5,768	0,991	296,96	0,23263	60,6	313,16	0,067230	0,673
86	5,782	0,991	297,66	0,23262	61,0	313,16	0,066480	0,669
87	5,784	0,991	297,96	0,23246	61,3	313,16	0,065883	0,668
88	5,788	0,991	298,16	0,23246	61,4	313,16	0,065699	0,667
89	5,791	0,991	298,16	0,23260	61,5	313,16	0,065556	0,666
90	5,791	0,990	298,16	0,23233	61,6	313,16	0,065300	0,665
91	5,804	0,990	298,16	0,23284	61,6	313,16	0,065441	0,665
92	5,804	0,990	298,16	0,23284	61,7	313,16	0,065259	0,665
93	5,799	0,990	298,46	0,23241	61,7	313,16	0,065141	0,665
94	5,807	0,990	298,46	0,23273	61,7	313,16	0,065230	0,665
95								

Tabelle 13/6 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
96	5,667	0,985	296,96	0,22712	41,4	313,16	0,113864	0,798
97	5,711	0,985	297,46	0,22847	41,4	313,16	0,114541	0,798
98	5,675	0,985	297,66	0,22688	41,7	313,16	0,112685	0,796
99a	5,700	0,985	297,66	0,22787	41,0	313,16	0,115685	0,800
99b	4,983	0,985	297,66	0,19920	41,0	313,16	0,101125	0,800
99c	4,980	0,985	297,96	0,19888	41,0	313,16	0,100964	0,800
100	5,081	0,983	298,16	0,20242	40,8	313,16	0,103420	0,801
101	5,122	0,983	298,46	0,20383	40,8	313,16	0,104140	0,801
102	5,098	0,983	299,16	0,20241	40,8	313,16	0,103412	0,801
103	5,091	0,982	299,46	0,20177	40,8	313,16	0,103090	0,801
104	5,081	0,982	299,66	0,20125	40,8	313,16	0,102822	0,801
105	5,107	0,981	299,66	0,20205	40,8	313,16	0,103234	0,801
106	5,081	0,981	299,96	0,20084	40,8	313,16	0,102616	0,801
107	5,088	0,981	300,16	0,20098	40,8	313,16	0,102667	0,801
108	5,083	0,981	300,16	0,20078	40,8	313,16	0,102585	0,801
109								
110	5,060	0,979	297,96	0,20094	40,9	313,16	0,102349	0,801
111	5,063	0,979	298,16	0,20094	40,9	313,16	0,102354	0,801
112	5,059	0,979	298,36	0,20067	40,8	313,16	0,102535	0,801
113	5,072	0,979	298,86	0,20080	40,8	313,16	0,102603	0,801

Tabelle 13/7 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
114	5,051	0,979	299,16	0,19977	40,8	313,16	0,102079	0,801
115	5,063	0,979	299,36	0,20011	40,8	313,16	0,102250	0,801
116a	1,689	0,976	298,36	0,06681	91,7	313,16	0,005364	0,283
116b	1,689	0,976	298,36	0,06681	91,7	313,16	0,005364	0,283
117	2,755	0,978	296,66	0,10978	92,1	313,16	0,008716	0,281
118	2,783	0,978	300,16	0,10957	92,9	313,16	0,008540	0,278
119a	1,422	0,978	299,96	0,05604	60,9	313,16	0,016088	0,671
119b	1,410	0,978	297,66	0,55994	60,9	313,16	0,016074	0,671
120	1,388	0,980	297,96	0,05522	61,1	313,16	0,015742	0,669
121a	3,796	0,981	300,16	0,14984	61,4	313,16	0,042361	0,667
121b	3,808	0,981	300,16	0,15035	61,5	313,16	0,042386	0,667
122	5,262	0,981	298,46	0,20894	61,7	313,16	0,058575	0,665
123a	7,088	0,981	298,46	0,28143	61,6	313,16	0,079119	0,665
123b	7,117	0,981	298,46	0,28259	61,6	313,16	0,079444	0,665
124	5,783	0,981	298,66	0,22946	61,6	313,16	0,064507	0,665
125a	1,523	0,981	298,66	0,06045	61,9	313,16	0,016881	0,663
125b	1,506	0,981	298,66	0,05976	61,9	313,16	0,016659	0,663
126	5,027	0,982	297,66	0,20053	61,9	323,16	0,062189	0,715
127	5,026	0,982	297,96	0,20028	61,9	323,16	0,062110	0,715
128	5,018	0,982	298,16	0,19985	61,9	323,16	0,061978	0,715

Tabelle 13/8 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
129	5,328	0,982	298,66	0,21181	61,8	323,16	0,065845	0,715
130a	6,609	0,982	298,96	0,26249	84,13	323,16	0,047282	0,564
130b	6,545	0,982	298,96	0,25993	84,13	323,16	0,046821	0,564
131	6,592	0,982	298,96	0,26180	83,93	323,16	0,047404	0,566
132	6,597	0,982	299,16	0,26182	84,03	323,16	0,047284	0,565
133	6,427	0,982	298,46	0,25568	86,13	323,16	0,043680	0,548
134	6,411	0,982	298,46	0,25507	85,83	323,16	0,043927	0,550
135	8,463	0,982	298,66	0,33644	98,93	323,16	0,040128	0,439
136	4,979	0,982	299,16	0,19761	62,13	323,16	0,060994	0,714
137a	4,490	0,979	296,66	0,17917	58,93	313,16	0,054298	0,686
137b	4,446	0,979	296,66	0,17742	58,93	313,16	0,053766	0,686
138	4,387	0,979	297,46	0,17460	59,03	343,16	0,067098	0,795
139	4,784	0,974	297,66	0,18930	60,32	343,16	0,070742	0,790
140	5,135	0,974	298,46	0,20261	60,12	343,16	0,076044	0,791
141	7,804	0,974	298,66	0,30774	80,82	343,16	0,076712	0,706
142	7,622	0,974	298,66	0,30056	79,02	343,16	0,077462	0,714
143								
144	3,912	0,984	296,96	0,15668	40,13	343,16	0,094634	0,866
145	4,378	0,984	296,96	0,17534	40,83	343,16	0,105764	0,863
146	4,258	0,984	297,66	0,17014	40,73	343,16	0,102920	0,864

Tabelle 13/9 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
147a	5,097	0,989	296,16	0,20568	54,64	313,16	0,070201	0,716
147b	5,067	0,989	296,16	0,20448	54,64	313,16	0,069793	0,716
148								
149								
150								
151								
152								
153								
154a	8,967	0,971	295,86	0,35572	57,17	313,16	0,113177	0,699
154b	8,970	0,971	295,86	0,35586	57,37	313,16	0,112595	0,697
155	9,009	0,971	296,96	0,36059	57,67	313,16	0,117260	0,695
156a	8,999	0,971	297,46	0,35505	57,97	313,16	0,110490	0,693
156b	9,007	0,971	297,46	0,35537	58,17	313,16	0,109978	0,691
157a	14,571	0,980	297,46	0,58022	74,88	313,16	0,110456	0,547
157b	14,792	0,980	297,46	0,58903	75,08	313,16	0,111392	0,545
158a	14,839	0,980	297,76	0,59030	75,28	313,16	0,110891	0,543
158b	14,919	0,980	297,76	0,58951	75,28	313,16	0,110742	0,543
159a	14,808	0,980	297,96	0,58868	75,28	313,16	0,110585	0,543
159b	14,838	0,980	297,96	0,58986	75,28	313,16	0,110808	0,543
160	14,803	0,980	298,06	0,58826	75,28	313,16	0,110506	0,543

Tabelle 13/10 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
161	14,770	0,980	298,06	0,58697	75,28	313,16	0,110265	0,543
162	14,684	0,980	298,06	0,58356	75,08	313,16	0,110357	0,545
163	14,639	0,980	298,16	0,58157	74,98	313,16	0,110346	0,546
164	14,618	0,980	298,16	0,58073	74,98	313,16	0,110187	0,546
165	9,935	0,961	297,86	0,38739	59,66	313,16	0,115039	0,680
166	9,859	0,961	297,86	0,38442	59,66	313,16	0,114157	0,680
167	9,895	0,961	298,06	0,38557	59,76	313,16	0,114182	0,680
168a	9,899	0,961	298,16	0,38558	59,76	313,16	0,114185	0,680
168b	9,906	0,961	298,16	0,38587	59,76	313,16	0,114269	0,680
169a	9,911	0,961	298,16	0,38606	59,86	313,16	0,114008	0,679
169b	9,916	0,961	298,16	0,38624	59,86	313,16	0,114064	0,679
170	9,951	0,961	298,16	0,38763	59,96	313,16	0,114155	0,678
171	10,087	0,957	298,46	0,39086	60,26	313,16	0,114165	0,676
172a	10,116	0,957	298,76	0,39159	60,56	313,16	0,113428	0,674
172b	10,135	0,957	298,76	0,39232	60,56	313,16	0,113641	0,674
173	10,125	0,957	298,86	0,39180	60,56	313,16	0,113488	0,674
174	10,146	0,957	298,86	0,39264	60,56	313,16	0,113732	0,674
175	10,233	0,970	299,06	0,40111	60,97	313,16	0,114856	0,670
176	10,207	0,970	299,06	0,40009	61,07	313,16	0,114247	0,670
177a	9,959	0,975	298,66	0,39294	60,57	313,16	0,113777	0,674

Tabelle 13/11 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
177b	9,978	0,975	298,66	0,39367	60,57	313,16	0,113987	0,674
178	10,086	0,975	299,46	0,39686	61,07	313,16	0,113324	0,670
179	10,086	0,975	299,46	0,39686	61,07	313,16	0,113324	0,670
180	8,973	0,971	298,56	0,35271	61,07	313,16	0,100716	0,670
181	8,973	0,971	298,56	0,35271	61,07	313,16	0,100716	0,670
182	9,001	0,971	298,76	0,35356	61,17	313,16	0,100680	0,669
183	9,016	0,971	298,76	0,35415	61,17	313,16	0,100847	0,669
184	9,021	0,971	298,76	0,35435	61,27	313,16	0,100623	0,668
185	9,035	0,971	298,86	0,35478	61,27	313,16	0,100745	0,668
186	9,031	0,971	298,96	0,35450	61,27	313,16	0,100666	0,668
187	9,033	0,971	299,06	0,35446	61,27	313,16	0,100654	0,668
188	9,023	0,971	299,36	0,35371	61,27	313,16	0,100440	0,668
189	8,974	0,961	297,86	0,34993	60,36	297,86	0,101915	0,675
190	8,992	0,961	298,36	0,35003	60,46	313,16	0,101662	0,674
191	9,023	0,961	298,56	0,35100	60,56	313,16	0,101661	0,674
192	9,034	0,961	298,86	0,35107	60,66	313,16	0,101399	0,673
193	9,043	0,961	298,96	0,35142	60,76	313,16	0,101216	0,672
194	9,062	0,961	299,16	0,35188	60,76	313,16	0,101350	0,672
195	9,111	0,961	299,16	0,35378	60,96	313,16	0,101337	0,671
196	9,116	0,961	299,16	0,35398	60,96	313,16	0,101394	0,671

Tabelle 13/12 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
197	13,541	0,978	297,96	0,53741	75,58	313,16	0,099943	0,539
198	13,518	0,978	298,36	0,52991	75,38	313,16	0,099214	0,542
199a	13,511	0,978	298,66	0,53497	75,38	313,16	0,100161	0,542
199b	13,478	0,978	298,66	0,53364	75,38	313,16	0,099911	0,542
199c	13,500	0,978	298,66	0,53443	75,38	313,16	0,100059	0,542
200a	13,480	0,978	298,96	0,53318	75,38	313,16	0,099825	0,542
200b	13,471	0,978	298,96	0,53283	75,38	313,16	0,099760	0,542
201	13,431	0,978	299,16	0,53088	75,28	313,16	0,099727	0,543
202	13,367	0,978	299,16	0,52834	75,28	313,16	0,099250	0,543
203	13,469	0,982	299,16	0,53407	75,18	313,16	0,100663	0,544
204	13,464	0,982	299,26	0,53371	75,28	313,16	0,100260	0,543
205	13,455	0,982	299,26	0,53336	75,48	313,16	0,099524	0,541
206	13,453	0,982	299,26	0,53327	75,28	313,16	0,100177	0,543
207	13,386	0,982	299,26	0,53063	75,28	313,16	0,099680	0,543
208	13,386	0,982	299,26	0,53063	75,28	313,16	0,099680	0,543
209a	13,357	0,980	297,06	0,53281	75,28	313,16	0,100093	0,543
209b	13,379	0,980	297,06	0,53368	75,28	313,16	0,100258	0,543
210	13,475	0,980	297,66	0,53639	75,28	313,16	0,100767	0,543
211	13,439	0,980	297,86	0,53461	75,28	313,16	0,100432	0,543
212	13,428	0,980	297,96	0,53398	75,28	313,16	0,100314	0,543

Tabelle 13/13 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
213	13,500	0,980	298,06	0,53665	75,18	313,16	0,101148	0,544
214	13,643	0,980	298,26	0,54196	75,18	313,16	0,102150	0,544
215	13,471	0,977	295,06	0,53919	75,28	313,16	0,101289	0,543
216	13,346	0,977	295,56	0,53330	74,88	313,16	0,101524	0,547
217	13,462	0,977	296,26	0,53661	74,88	313,16	0,102154	0,547
218	13,468	0,977	296,66	0,53615	74,88	313,16	0,102065	0,547
219	13,618	0,977	296,66	0,54209	74,78	313,16	0,103537	0,549
220	13,710	0,977	296,86	0,54538	74,78	313,16	0,104166	0,549
221	13,577	0,976	296,96	0,53951	74,68	313,16	0,103384	0,550
222	13,538	0,976	297,06	0,53779	74,88	313,16	0,102396	0,548
223	13,446	0,976	297,26	0,53377	74,88	313,16	0,101630	0,548
224	13,455	0,977	297,46	0,53376	74,98	313,16	0,101276	0,546
225	13,450	0,976	297,56	0,53340	74,98	313,16	0,101207	0,546
226a	13,624	0,976	297,76	0,53993	74,98	313,16	0,102446	0,546
226b	13,281	0,976	297,76	0,52632	74,98	313,16	0,099863	0,546
227	7,773	0,970	295,46	0,30843	55,27	313,16	0,103437	0,712
228	7,823	0,970	295,76	0,31011	55,77	313,16	0,102566	0,708
229	5,509	0,970	296,26	0,21801	44,22	313,16	0,100343	0,782
230a	5,509	0,970	296,26	0,21799	44,12	313,16	0,100639	0,782
230b	5,505	0,970	296,26	0,21783	44,12	313,16	0,100563	0,782

Tabelle 13/14 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
231a	5,501	0,970	296,36	0,21761	44,12	313,16	0,100460	0,782
231b	5,495	0,970	296,36	0,21737	44,12	313,16	0,100350	0,782
231c	5,483	0,970	296,36	0,21688	44,12	313,16	0,100123	0,782
232	5,477	0,970	296,47	0,21657	43,92	313,16	0,100589	0,783
233	5,475	0,970	296,47	0,21652	43,92	313,16	0,100561	0,783
234	5,430	0,968	294,16	0,21598	44,12	313,16	0,099710	0,782
235	5,436	0,968	294,46	0,21600	44,02	313,16	0,100022	0,783
236	5,439	0,968	294,66	0,21596	44,02	313,16	0,100000	0,783
237a	5,450	0,968	294,96	0,21619	44,02	313,16	0,100107	0,783
237b	5,457	0,968	294,96	0,21647	44,02	313,16	0,100236	0,783
238	5,457	0,968	295,36	0,21616	44,02	313,16	0,100091	0,783
239	5,458	0,968	295,56	0,21607	44,12	313,16	0,099748	0,782
240	5,461	0,968	295,66	0,21608	44,02	313,16	0,100056	0,783
241	5,451	0,968	295,66	0,21568	44,02	313,16	0,099873	0,783
242	5,457	0,968	295,86	0,21578	44,12	313,16	0,099618	0,782
243a	5,441	0,968	295,86	0,21514	44,12	313,16	0,099321	0,782
243b	5,441	0,968	295,86	0,21514	44,12	313,16	0,099321	0,782
244a	5,432	0,968	296,16	0,21457	44,12	313,16	0,099058	0,782
244b	5,432	0,968	296,16	0,21457	44,12	313,16	0,099058	0,782
245	5,426	0,967	296,36	0,21390	44,42	343,16	0,116806	0,850

Tabelle 13/15 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
246a	5,425	0,967	296,66	0,21365	44,42	343,16	0,116670	0,850
246b	5,435	0,967	296,66	0,21406	44,42	343,16	0,116891	0,850
247a	5,438	0,967	296,66	0,21392	44,42	343,16	0,116819	0,850
247b	5,456	0,967	297,56	0,21421	44,42	343,16	0,116975	0,850
248	5,458	0,967	297,56	0,21428	44,42	343,16	0,117015	0,850
249	5,450	0,967	297,46	0,21404	44,42	343,16	0,116880	0,850
250a	5,454	0,967	297,86	0,21391	44,42	343,16	0,116808	0,850
250b	5,454	0,967	297,86	0,21391	44,42	343,16	0,116808	0,850
251	5,451	0,967	297,76	0,21386	44,32	343,16	0,117098	0,850
252	5,447	0,967	297,86	0,21364	44,32	343,16	0,116979	0,850
253	5,447	0,967	297,86	0,21363	44,32	343,16	0,116971	0,850
254a	5,329	0,973	296,36	0,21141	44,32	343,16	0,115754	0,850
254b	5,329	0,973	296,36	0,21141	44,32	343,16	0,115754	0,850
255a	5,349	0,973	296,76	0,21188	44,32	343,16	0,116011	0,850
255b	5,349	0,973	296,76	0,21188	44,32	343,16	0,116011	0,850
256	5,342	0,973	297,26	0,21124	44,32	343,16	0,115667	0,850
257	5,349	0,973	297,36	0,21144	44,32	343,16	0,115774	0,850
258	5,349	0,973	297,36	0,21144	44,32	343,16	0,115773	0,850
259a	7,438	0,974	298,66	0,29330	55,57	343,16	0,121746	0,808
259b	7,442	0,974	298,66	0,29344	55,57	343,16	0,121802	0,808

Tabelle 13/16 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
259c	7,447	0,974	299,16	0,29315	55,57	343,16	0,121685	0,808
260	7,442	0,974	299,46	0,29264	55,57	343,16	0,121471	0,808
261a	7,434	0,974	299,46	0,29232	55,37	343,16	0,121891	0,809
261b	7,434	0,974	299,46	0,29232	55,37	343,16	0,121891	0,809
262	7,432	0,974	299,76	0,29197	55,37	343,16	0,121745	0,809
263	7,438	0,974	299,86	0,29211	55,37	343,16	0,121804	0,809
264a	7,439	0,974	299,86	0,29214	55,37	343,16	0,121815	0,809
264b	7,439	0,974	299,86	0,29214	55,37	343,16	0,121815	0,809
265a	7,442	0,974	299,86	0,29224	55,37	343,16	0,121860	0,809
265b	7,442	0,974	299,86	0,29224	55,37	343,16	0,121860	0,809
266a	7,444	0,974	299,86	0,29235	55,37	343,16	0,121905	0,809
266b	7,444	0,974	299,86	0,29235	55,37	343,16	0,121905	0,809
267a	7,438	0,974	299,86	0,29211	55,27	343,16	0,122083	0,810
267b	7,438	0,974	299,86	0,29211	55,27	343,16	0,122083	0,810
268	7,429	0,974	300,16	0,29144	55,27	343,16	0,121801	0,810
269	7,429	0,974	300,16	0,29144	55,27	343,16	0,121801	0,810
270a	13,496	0,965	299,66	0,52543	81,06	343,16	0,130400	0,705
270b	13,464	0,965	299,66	0,52420	80,86	343,16	0,524204	0,706
270c	14,364	0,965	299,66	0,559245	80,86	343,16	0,139305	0,706
271	14,464	0,965	300,66	0,56124	80,86	343,16	0,139801	0,706

Tabelle 13/17 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
272a	14,892	0,971	299,36	0,58375	81,27	343,16	0,144314	0,704
272b	14,901	0,971	299,36	0,58412	81,27	343,16	0,144407	0,704
273	14,899	0,971	299,56	0,58362	81,37	343,16	0,144018	0,704
274	14,882	0,971	299,66	0,58278	81,47	343,16	0,143546	0,703
275	14,896	0,971	299,66	0,58331	81,47	343,16	0,143678	0,703
276a	14,909	0,971	299,76	0,58365	81,47	343,16	0,143762	0,703
276b	14,909	0,971	299,76	0,58365	81,47	343,16	0,143762	0,703
277	14,909	0,971	299,86	0,58346	81,47	343,16	0,143713	0,703
278a	14,926	0,971	299,86	0,58410	81,57	343,16	0,143608	0,703
278b	14,926	0,971	299,86	0,58410	81,57	343,16	0,143608	0,703
279	14,918	0,971	299,86	0,58378	81,57	343,16	0,143529	0,703
280	14,932	0,971	299,76	0,58452	81,57	343,16	0,143710	0,703
281	14,962	0,971	299,56	0,58611	81,57	343,16	0,144100	0,703
282a	14,962	0,971	299,66	0,58590	81,57	343,16	0,144051	0,703
282b	14,962	0,971	299,66	0,58590	81,57	343,16	0,144051	0,703
283	14,959	0,971	299,66	0,58579	81,57	343,16	0,144024	0,703
284a	14,965	0,971	299,66	0,58601	81,57	343,16	0,144078	0,703
284b	14,965	0,971	299,66	0,58601	81,57	343,16	0,144078	0,703
285	14,962	0,971	299,66	0,58590	81,57	343,16	0,144051	0,703
286	14,967	0,971	299,66	0,58612	81,57	343,16	0,144104	0,703

Tabelle 13/18 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
287	14,962	0,971	299,66	0,58590	81,57	343,16	0,144051	0,703
288	14,951	0,971	299,66	0,58547	81,57	343,16	0,143944	0,703
289	14,948	0,971	299,66	0,58536	81,57	343,16	0,143918	0,703
290	14,943	0,971	299,66	0,58514	81,57	343,16	0,143865	0,703
291	9,290	0,973	297,96	0,36675	61,87	313,16	0,102445	0,664
292	9,297	0,973	298,06	0,36687	61,87	313,16	0,102480	0,664
293	2,530	0,992	294,66	0,10296	32,24	313,16	0,070548	0,848
294	2,530	0,992	294,66	0,10299	32,24	313,16	0,070566	0,848
295	2,529	0,992	295,06	0,10281	32,24	313,16	0,070441	0,848
296	2,533	0,992	295,06	0,10296	32,24	313,16	0,070548	0,848
297	2,533	0,992	294,96	0,10299	32,24	313,16	0,070568	0,848
298	3,211	0,979	292,16	0,13002	20,72	313,16	0,148129	0,907
299	3,219	0,979	292,86	0,13005	20,72	313,16	0,148156	0,907
300	3,221	0,979	292,96	0,13005	20,72	313,16	0,148164	0,907
301	3,225	0,979	293,16	0,13013	20,72	313,16	0,148259	0,907
302	3,228	0,979	293,26	0,13021	20,72	313,16	0,148343	0,907
303	0,995	0,979	293,66	0,04009	9,33	313,16	0,107404	0,960
304	0,984	0,979	293,86	0,03959	9,13	313,16	0,108506	0,960
305	0,984	0,979	293,86	0,03959	9,13	313,16	0,108506	0,960
306	0,984	0,979	294,06	0,03957	9,13	313,16	0,108431	0,960

Tabelle 13/19 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
307	0,967	0,979	294,06	0,03891	9,03	313,16	0,107863	0,961
308	3,439	0,982	294,76	0,13849	18,33	313,16	0,180631	0,918
309	3,440	0,982	294,76	0,13852	18,33	313,16	0,180670	0,918
310	3,442	0,982	294,96	0,13850	18,33	313,16	0,180639	0,918
311	3,443	0,982	295,26	0,13841	18,33	313,16	0,180529	0,918
312	3,445	0,982	295,46	0,13840	18,33	313,16	0,180514	0,918
313	3,452	0,982	295,86	0,13847	18,33	313,16	0,180616	0,918
314	3,454	0,982	295,96	0,13852	18,33	313,16	0,180671	0,918
315	3,458	0,982	296,26	0,13854	18,33	313,16	0,180696	0,918
316	3,457	0,982	296,26	0,13849	18,33	313,16	0,180633	0,918
317	3,091	0,978	295,26	0,12382	17,93	343,16	0,185712	0,942
318	3,091	0,978	295,26	0,12382	17,93	343,16	0,185712	0,942
319	3,115	0,978	295,66	0,12460	17,93	343,16	0,186872	0,942
320	3,118	0,978	295,76	0,12469	17,98	343,16	0,186466	0,942
321	3,122	0,978	295,96	0,12475	17,98	343,16	0,186548	0,942
322	3,124	0,978	295,96	0,12483	17,98	343,16	0,186665	0,942
323	3,128	0,978	296,16	0,12482	17,98	343,16	0,186661	0,942
324	3,131	0,978	296,16	0,12504	18,08	343,16	0,185881	0,942
325	3,132	0,978	296,26	0,12504	18,08	343,16	0,185890	0,942
326	3,129	0,978	296,26	0,12491	18,08	343,16	0,185694	0,942

Tabelle 13/20 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
327	3,128	0,978	296,36	0,12483	18,1	343,16	0,18557	0,942
328	3,127	0,978	296,36	0,12483	18,1	343,16	0,18554	0,942
329	3,127	0,978	296,36	0,12480	18,1	343,16	0,18553	0,942
330	3,130	0,978	296,36	0,12492	18,1	343,16	0,18571	0,942
331	3,124	0,978	296,56	0,12459	18,1	343,16	0,18521	0,942
332	3,134	0,978	296,66	0,12450	18,1	343,16	0,18576	0,942
333	3,135	0,978	296,76	0,12494	18,1	343,16	0,18573	0,942
334	0,283	0,954	296,76	0,01098	4,2	343,16	0,07399	0,987
335	0,283	0,954	296,76	0,01098	4,2	343,16	0,07399	0,987
336	0,283	0,954	296,76	0,01098	4,2	343,16	0,07399	0,987
337	3,179	0,961	296,66	0,12443	17,4	323,16	0,17931	0,931
338	3,182	0,961	296,76	0,12449	17,4	323,16	0,17940	0,931
339	3,182	0,961	296,86	0,12446	17,4	323,16	0,17935	0,931
340	3,181	0,961	297,06	0,12435	17,4	323,16	0,17919	0,931
341	3,185	0,961	297,16	0,12447	17,4	323,16	0,17936	0,931
342	3,185	0,961	297,26	0,12439	17,4	323,16	0,17926	0,931
343	3,193	0,961	297,46	0,12464	17,4	323,16	0,17961	0,931
344	3,190	0,961	297,46	0,12453	17,4	323,16	0,17945	0,931
345	8,197	0,961	297,46	0,31853	36,0	323,16	0,20208	0,849
346	8,212	0,961	297,56	0,32045	36,0	323,16	0,20330	0,849

Tabelle 13/21 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
347	8,171	0,961	297,56	0,31885	36,0	323,16	0,20229	0,849
348	8,184	0,961	297,56	0,31934	36,0	323,16	0,20260	0,849
349	8,184	0,961	297,56	0,31934	36,0	323,16	0,20260	0,849
350	8,206	0,961	297,56	0,32022	36,0	323,16	0,20316	0,849
351	8,206	0,961	297,56	0,32022	36,0	323,16	0,20316	0,849
352	8,201	0,961	297,56	0,32002	36,0	323,16	0,20303	0,849
353	11,540	0,967	297,56	0,45331	61,1	323,16	0,14254	0,715
354	11,540	0,967	297,56	0,45331	61,1	323,16	0,14254	0,715
355	11,535	0,967	297,56	0,43121	61,1	323,16	0,14248	0,715
356	11,530	0,967	297,56	0,45292	61,2	323,16	0,14206	0,715
357	11,530	0,967	297,56	0,45292	61,2	323,16	0,14206	0,715
358	11,525	0,967	297,56	0,45273	61,2	323,16	0,14200	0,715
359	11,522	0,967	297,56	0,45260	61,2	323,16	0,14196	0,715
360	11,522	0,967	297,56	0,45260	61,2	323,16	0,14196	0,715
361	14,655	0,975	297,36	0,58109	81,6	323,16	0,11191	0,585
362	14,642	0,975	297,36	0,58016	81,6	323,16	0,11173	0,585
363	14,642	0,975	297,36	0,58016	81,6	323,16	0,11173	0,585
364	14,642	0,975	297,36	0,58016	81,6	323,16	0,11173	0,585
365	14,642	0,975	297,36	0,58016	81,6	323,16	0,11173	0,585
366	14,663	0,975	297,36	0,58101	81,6	323,16	0,11189	0,585

Tabelle 13/22 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
367	14,663	0,975	297,36	0,58101	81,6	323,16	0,11189	0,585
368	14,663	0,975	297,36	0,58101	81,6	323,16	0,11189	0,585
369	13,373	0,975	297,86	0,52893	81,5	363,76	0,15186	0,773
370	13,373	0,975	297,86	0,52893	81,5	363,76	0,15186	0,773
371	13,382	0,975	297,96	0,52910	81,5	363,76	0,15191	0,773
372	13,402	0,975	297,96	0,52990	81,5	363,76	0,15214	0,773
373	13,402	0,975	297,96	0,52990	81,5	363,76	0,15214	0,773
374	13,376	0,975	298,06	0,52866	81,5	363,76	0,15178	0,773
375	13,353	0,975	298,06	0,52778	81,5	363,76	0,15153	0,773
376	13,353	0,975	298,06	0,52778	81,5	363,76	0,15153	0,773
377	11,432	0,975	297,96	0,45200	61,1	363,76	0,18638	0,833
378	11,414	0,975	298,26	0,45083	61,1	363,76	0,18590	0,833
379	11,421	0,975	298,16	0,45123	61,1	363,76	0,18607	0,833
380	11,416	0,975	298,16	0,45104	61,1	363,76	0,18599	0,833
381	11,422	0,975	298,16	0,45130	61,1	363,76	0,18610	0,833
382	11,422	0,975	298,16	0,45130	61,1	363,76	0,18610	0,833
383	11,427	0,975	298,26	0,45134	61,1	363,76	0,18611	0,833
384	11,424	0,975	298,26	0,45121	61,1	363,76	0,18606	0,833
385	4,951	0,975	298,26	0,19554	27,4	363,76	0,20038	0,927
386	4,951	0,975	298,26	0,19554	27,4	363,76	0,20038	0,927

Tabelle 13/23 : Versuchsdaten

Vers.Nr.	$\dot{V}_1$	p_1	T_1	$\dot{n}$	p_2	T_2	$\dot{V}_2$	z
	cm ³ /sec	bar	K	mmol/sec	bar	K	cm ³ /sec	
387	4,938	0,975	298,26	0,19504	27,4	363,76	0,19988	0,927
388	4,925	0,975	298,26	0,19454	27,4	363,76	0,19937	0,927
390	4,919	0,975	298,36	0,19422	27,3	363,76	0,19982	0,928
391	4,949	0,975	298,36	0,19539	27,3	363,76	0,20102	0,928
392	4,956	0,975	298,36	0,19569	27,3	363,76	0,20133	0,928

Tabelle 14/1 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	P ₂	T ₂	t	V _R	x ₁	K ₂
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
1a	Cyclohexan	56,3	313,16	209,5	13,611	0,463	0,234
1b	Cyclohexan	56,3	313,16	213,2	13,778	0,463	0,225
2	Cyclohexan	56,3	313,16	209,7	13,590	0,463	0,235
3	Benzol	56,2	313,16	224,3	14,601	0,460	0,188
4	Benzol	57,2	313,16	223,4	14,119	0,471	0,206
5	Benzol	57,0	313,16	221,7	14,111	0,470	0,207
6	Benzol	57,0	313,16	169,8	14,058	0,470	0,209
7	Benzol	57,0	313,16	152,4	14,126	0,470	0,206
8	Benzol	57,5	313,16	391,3	13,776	0,473	0,220
9	Benzol	57,8	313,16	713,2	13,412	0,474	0,240
10	Benzol	57,1	313,16	704,9	13,602	0,470	0,232
11	Aceton	57,2	313,16	158,1	11,503	0,471	0,471
12	n-Hexan	57,4	313,16	161,4	11,678	0,472	0,432
13	n-Heptan	57,3	313,16	191,7	13,930	0,472	0,215
14	n-Octan	57,3	313,16	248,1	18,031	0,472	0,112
15	i-Octan	57,9	313,16	185,6	13,256	0,475	0,250
16	Toluol	58,2	313,16	254,1	18,011	0,476	0,110
17	Benzol	57,4	313,16	192,0	13,856	0,472	0,213
18	o-Xylol	58,2	313,16	413,1	29,283	0,476	0,0475
19	m-Xylol	58,2	313,16	413,6	29,431	0,476	0,0471
20	Benzol	40,2	313,16	215,5	16,481	0,356	0,184

Tabelle 14/2 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	P ₂	T ₂	t	V _R	x ₁	K ₂
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
21	Cyclohexan	40,2	313,16	200,8	15,344	0,356	0,219
22	Aceton	40,0	313,16	156,5	12,060	0,355	0,500
23	n-Hexan	40,2	313,16	167,4	12,775	0,356	0,390
24	n-Heptan	41,1	313,16	221,7	16,471	0,363	0,181
25	n-Octan	41,2	313,16	334,0	24,671	0,363	0,0828
26	i-Octan	41,6	313,16	213,3	15,496	0,366	0,208
27	Toluol	41,9	313,16	337,5	24,359	0,370	0,0840
28	o-Xylol	47,0	313,16	617,4	42,026	0,406	0,0349
29	o-Xylol	42,7	313,16	685,9	47,831	0,375	0,0320
30	m-Xylol	41,3	313,16	593,9	42,800	0,364	0,0379
31	p-Xylol	41,3	313,16	587,0	42,308	0,364	0,0384
32	Benzol	41,3	313,16	225,4	16,287	0,364	0,185
33	Benzol	70,6	313,16	218,5	12,212	0,540	0,275
34	Cyclohexan	70,5	313,16	212,6	11,908	0,540	0,311
35	n-Hexan	70,5	313,16	195,8	10,969	0,540	0,505
36	n-Heptan	70,5	313,16	213,7	11,963	0,540	0,304
37	n-Octan	70,5	313,16	245,9	13,751	0,540	0,177
38	i-Octan	70,5	313,16	209,4	11,732	0,540	0,335
39	Aceton	70,5	313,16	196,2	11,038	0,540	0,483
40	Äthylmethylketon	70,6	313,16	207,8	11,646	0,540	0,347

Versuch	Komponente	p_2	T_2	t	V_R	x_1	K_2
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
41	i-Butylmethylketon	70,7	313,16	239,4	13,402	0,541	0,192
42	Toluol	70,6	313,16	255,3	14,341	0,540	0,155
43	o-Xylol	70,5	313,16	347,3	19,617	0,540	0,0746
44	m-Xylol	70,6	313,16	329,3	18,488	0,540	0,0837
45	p-Xylol	70,5	313,16	317,4	17,862	0,540	0,0903
46	Dioxan	70,6	313,16	256,2	14,355	0,540	0,155
47	Dichlormethan	70,6	313,16	203,1	11,374	0,540	0,396
48	Chloroform	70,6	313,16	219,0	12,279	0,540	0,269
49	Tetrachlorkohlenstoff	70,6	313,16	223,2	12,504	0,540	0,249
50	Benzol	70,6	313,16	224,2	12,504	0,540	0,245
51	Benzol	70,4	313,16	225,8	12,636	0,539	0,239

Tabelle 14/4 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	p_2	T_2	t	V_R	x_1	K_2
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
52	n-Hexan	70,3	313,16	308,1	15,845	0,647	0,0810
53	n-Hexan	70,3	313,16	308,7	15,860	0,647	0,0808
54	n-Hexan	70,4	313,16	309,8	15,801	0,648	0,0805
55	n-Hexan	70,4	313,16	407,3	20,938	0,648	0,0440
56	n-Octan	70,4	313,16	603,3	31,123	0,648	0,0230
57a	i-Octan	70,5	313,16	381,0	19,798	0,649	0,0490
57b	i-Octan	70,5	313,16	373,6	19,578	0,649	0,0501
58	Toluol	70,5	313,16	606,4	31,986	0,649	0,0221
59	o-Xylol	70,5	313,16	955,7	50,673	0,649	0,0120
60	m-Xylol	70,5	313,16	812,4	43,162	0,649	0,0147
61	p-Xylol	70,5	313,16	793,0	42,064	0,649	0,0152
62	Aceton	70,5	313,16	257,8	13,709	0,649	0,125
63	Aceton	70,5	313,16	260,4	13,738	0,649	0,124
64	Äthylmethylketon	70,5	313,16	322,2	16,978	0,649	0,0682
65	i-Butylmethylketon	70,5	313,16	473,0	24,975	0,649	0,0329
66	Cyclopentan	70,5	313,16	301,6	15,917	0,649	0,0800
67	Cyclohexan	70,5	313,16	394,3	20,810	0,649	0,0445
68	Cycloheptan	70,5	313,16	693,3	36,596	0,649	0,0183
69							
70	Dioxan	70,5	313,16	517,5	27,308	0,649	0,0280

Tabelle 14/5 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	p_2	T_2	t	V_R	x_1	K_2
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
71	Dichlormethan	70,5	313,16	277,9	14,671	0,649	0,1004
72	Chloroform	70,5	313,16	379,7	20,027	0,649	0,0479
73	Tetrachlorkohlenstoff	70,5	313,16	417,1	22,020	0,649	0,0401
74	Benzol	70,5	313,16	423,6	22,365	0,649	0,0390
75	Benzol	70,5	313,16	417,0	22,020	0,649	0,0401
76	Benzol	59,1	313,16	410,9	29,633	0,575	0,0264
77	n-Hexan	59,2	313,16	263,9	18,999	0,576	0,569
78	n-Heptan	59,2	313,16	401,2	28,852	0,576	0,0275
79	n-Octan	59,3	313,16	700,7	50,183	0,578	0,0130
80	i-Octan	59,3	313,16	376,9	27,003	0,578	0,0305
81a	Toluol	59,4	313,16	611,9	43,560	0,578	0,0115
81b	Toluol	59,4	313,16	633,6	44,686	0,578	0,0150
82a	o-Xylol	59,2	313,16	1409,7	109,058	0,576	0,0058
82b	o-Xylol	59,2	313,16	1399,3	100,050	0,576	0,0058
82c	m-Xylol	59,2	313,16	1149,6	81,509	0,576	0,0073
83	p-Xylol	59,3	313,16	1129,2	79,809	0,578	0,0075
84	Aceton	59,4	313,16	222,9	15,653	0,578	0,0892
85	Äthylmethylketon	60,6	313,16	312,1	20,981	0,586	0,0461
86	i-Butylmethylketon	61,0	313,16	544,8	36,219	0,590	0,0195
87	Cyclopentan	61,3	313,16	272,1	17,929	0,592	0,0631

Tabelle 14/6 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	p_2	T_2	t	V_R	x_1	K_2
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
88	Cyclohexan	61,4	313,16	385,9	25,357	0,592	0,0329
89	Cycloheptan	61,5	313,16	800,1	52,450	0,593	0,0120
90	Dichlormethan	61,6	313,16	257,8	16,834	0,593	0,0724
91	Chloroform	61,6	313,16	369,2	24,161	0,593	0,0355
92	Tetrachlorkohlenstoff	61,7	313,16	434,9	28,381	0,593	0,0274
93							
94	Dioxan	61,7	313,16	538,6	35,136	0,593	0,0201
95	Benzol	41,4	313,16	390,6	44,471	0,422	0,0185
96	Benzol	41,4	313,16	417,4	47,531	0,422	0,0170
97	n-Hexan	41,4	313,16	225,5	25,827	0,422	0,0400
98	n-Heptan	41,7	313,16	435,5	49,080	0,423	0,0162
99a	n-Octan	41,0	313,16	709,0	82,021	0,416	0,0089
99b	n-Octan	41,0	313,16	780,3	78,914	0,416	0,0093
99c	n-Octan	41,0	313,16	789,0	79,666	0,416	0,0092
100	i-Octan	40,8	313,16	437,7	45,266	0,415	0,0182
101	Toluol	40,8	313,16	695,98	72,480	0,415	0,0103
102	o-Xylol	40,8	313,16	2108,9	218,096	0,415	0,0031
103	Aceton	40,8	313,16	189,2	19,509	0,415	0,0664
104	Äthylmethylketon	40,8	313,16	277,2	28,502	0,415	0,0345
105	i-Butylmethylketon	40,8	313,16	607,5	62,716	0,415	0,0122

Versuch	Komponente	p_2	T_2	t	V_R	x_1	K_2
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
106	Cycloheptan	40,8	313,16	228,4	23,437	0,415	0,0473
107	Cyclohexan	40,8	313,16	387,8	39,820	0,415	0,0215
108	Cycloheptan	40,8	313,16	835,9	85,756	0,415	0,0085
109							
110	Dichlormethan	40,9	313,16	208,8	21,369	0,416	0,0557
111	Chloroform	40,9	313,16	349,8	35,804	0,416	0,0248
112	Tetrachlorkohlenstoff	40,8	313,16	401,2	41,132	0,415	0,0206
113							
114	Dioxan	40,8	313,16	631,9	64,510	0,415	0,0118
115	Benzol	40,8	313,16	437,1	44,690	0,415	0,0185
116a	Benzol	91,7	313,16	2037,1	10,927	0,710	0,152
116b	Benzol	91,7	313,16	2034,3	10,912	0,710	0,150
117	Benzol	92,1	313,16	1239,7	10,805	0,710	0,168
118	Aceton	92,1	313,16	1211,9	10,350	0,710	0,305
119a	Aceton	60,9	313,16	900,6	14,489	0,588	0,0931
119b	Aceton	60,9	313,16	902,3	14,504	0,588	0,0928
120	Benzol	61,1	313,16	1613,8	25,405	0,590	0,0280
121a	Benzol	61,4	313,16	597,3	25,303	0,592	0,0281
121b	Benzol	61,5	313,16	592,8	25,128	0,593	0,0284
122	Benzol	61,7	313,16	492,2	25,141	0,593	0,0282
123a	Benzol	61,6	313,16	316,3	25,027	0,593	0,0285

Tabelle 14/8 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	p_2	T_2	t	V_R	x_1	K_2
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
123b	Benzol	61,6	313,16	314,9	25,016	0,593	0,0285
124	Benzol	61,6	313,16	385,5	24,868	0,593	0,0288
125a	Benzol	61,9	313,16	1479,4	24,929	0,595	0,0286
125b	Benzol	61,9	313,16	1486,9	24,772	0,595	0,0289
126	Benzol	61,9	323,16	354,3	22,034	0,502	0,032
127	Aceton	61,9	323,16	220,6	13,704	0,502	0,100
128	n-Hexan	61,9	323,16	253,7	15,724	0,502	0,0661
129	n-Hexan	61,8	323,16	238,9	15,733	0,502	0,0660
130a	n-Hexan	84,1	323,16	261,9	12,385	0,605	0,1103
130b	n-Hexan	84,1	323,16	264,6	12,393	0,605	0,110
131	Aceton	84,0	323,26	243,9	11,563	0,605	0,162
132	Benzol	84,0	323,16	313,7	14,833	0,605	0,0570
133	Benzol	86,1	323,16	332,9	14,539	0,612	0,0583
134	Benzol	85,8	323,16	331,9	14,577	0,611	0,0581
135							
136	Benzol	62,1	323,16	351,8	21,455	0,563	0,0335
137a	Benzol	58,9	313,16	490,7	26,642	0,573	0,0265
137b	Benzol	58,9	313,16	495,3	26,629	0,573	0,0265
138	Benzol	59,0	343,16	305,1	20,468	0,427	0,0395
139	Benzol	60,3	343,16	283,1	20,030	0,432	0,0404
140	Aceton	60,1	343,16	173,8	13,215	0,431	0,121

Tabelle 14/9 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	p ₂	T ₂	t	V _R	x ₁	K ₂
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
141	Aceton	80,8	343,16	157,8	12,108	0,509	0,137
142	Benzol	79,0	343,16	211,9	16,418	0,502	0,0491
143							
144	Benzol	40,1	343,16	269,3	25,486	0,320	0,0363
145	Aceton	40,8	343,16	139,2	14,725	0,326	0,114
146	n-Hexan	40,7	343,16	165,3	17,011	0,325	0,0781
147a	Benzol	54,6	313,16	428,5	30,084	0,540	0,0230
147b	Benzol	54,6	313,16	432,3	30,173	0,540	0,0229
148							
149							
150							
151							
152							
153							
154a	Benzol	57,2	313,16	1344,0	152,112	0,562	0,0247
154b	Benzol	57,4	313,16	1342,3	151,131	0,563	0,0247
155	Benzol	57,7	313,16	1334,4	149,034	0,566	0,0251
156a	Benzol	58,0	313,16	1335,4	147,543	0,568	0,0253
156b	Benzol	50,2	313,16	1330,1	146,285	0,570	0,0256
157a	Benzol	74,9	313,16	650,1	71,801	0,671	0,0469
157b	Benzol	71,1	313,16	643,9	71,295	0,672	0,0471

Tabelle 14/10 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	p ₂	T ₂	t	V _R	x ₁	K ₂
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
158a	n-Hexan	75,3	313,16	379,0	42,027	0,673	0,0957
158b	n-Hexan	75,3	313,16	378,8	41,947	0,673	0,0960
159a	2,2-Dimethylbutan	75,3	313,16	295,8	32,716	0,673	0,143
159b	2,2-Dimethylbutan	75,3	313,16	294,9	32,683	0,673	0,143
160	2,4-Dimethylpentan	75,3	313,16	410,0	43,316	0,673	0,0916
161	Formaldehyddimethylacetal	75,3	313,16	307,9	33,955	0,673	0,0134
162a	Äthylenglykoldimethyläther	75,1	313,16	610,5	67,375	0,672	0,0505
162b	Äthylenglykoldimethyläther	75,1	313,16	608,2	67,119	0,672	0,0508
163	Essigsäureäthylester	75,0	313,16	411,7	45,434	0,672	0,0859
164	Essigsäureäthylester	75,0	313,16	411,4	45,334	0,672	0,0862
165	Benzol	59,7	313,16	1209,7	138,099	0,578	0,0266
166	Benzol	59,7	313,16	1206,5	138,792	0,578	0,0264
167a	n-Butan	59,8	313,16	236,0	26,946	0,580	0,253
167b	n-Butan	59,8	313,16	235,8	26,974	0,580	0,253
167c	n-Butan	59,8	313,16	236,2	26,925	0,580	0,254
168a	Propan	59,8	313,16	171,6	19,598	0,580	0,57
168b	Propan	59,8	313,16	171,8	19,630	0,580	0,57
169a	Äthan	59,9	313,16	144,6	16,482	0,580	1,2
169b	Äthan	59,9	313,16	144,4	16,467	0,580	1,2
170	Methan	60,0	313,16	128,8	14,707	0,581	3,9
171	n-Octan	60,3	313,16	2167,1	247,406	0,582	0,0140

Versuch	Komponente	P ₂	T ₂	t	V _R	x ₁	K ₂
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
172a	Cyclopentan	60,6	313,16	587,0	66,579	0,585	0,0621
172b	Cyclopentan	60,6	313,16	584,3	66,402	0,585	0,0624
173	Aceton	60,6	313,16	443,1	50,286	0,585	0,0900
174	Aceton	60,6	313,16	442,4	50,319	0,585	0,0899
175	Aceton	61,0	313,16	435,4	50,011	0,589	0,0905
176	n-Heptan	61,6	313,16	1098,7	125,529	0,590	0,0293
177a	i-Octan	60,6	313,16	1018,7	115,905	0,585	0,0321
177b	i-Octan	60,6	313,16	1014,9	115,680	0,585	0,0322
178	Cyclohexan	61,1	313,16	1039,8	117,837	0,590	0,0314
179	Cyclohexan	61,1	313,16	1038,8	117,840	0,590	0,0314
180	n-Hexan	61,1	313,16	685,5	69,042	0,590	0,0593
181	n-Hexan	61,1	313,16	686,0	69,088	0,590	0,0592
182	2,2-Dimethylbutan	61,2	313,16	476,7	47,993	0,591	0,0957
183	2,4-Dimethylpentan	61,2	313,16	783,1	78,976	0,591	0,0502
184	Äthylmethylketon	61,3	313,16	829,5	83,463	0,592	0,0469
185	Äthylenglykoldimethyläther	61,3	313,16	1348,7	135,876	0,592	0,0268
186	Formaldehyddimethylacetal	61,3	313,16	514,8	51,818	0,592	0,0860
187	Acetaldehyddimethylacetal	61,3	313,16	797,2	80,240	0,592	0,0492
188	Cycloheptan	61,3	313,16	1862,8	287,539	0,592	0,0119
189	Essigsäuremethylester	60,4	313,16	538,9	54,922	0,583	0,0798
190	Essigsäureäthylester	60,5	313,16	819,7	83,331	0,584	0,0471

Tabelle 14/12 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	P ₂	T ₂	t	V _R	x ₁	K ₂
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
191	Propionsäuremethylester	60,6	313,16	897,1	91,205	0,585	0,0424
192	Isobutylmethylketon	60,7	313,16	1884,9	191,122	0,586	0,0185
193	Dichlormethan	60,8	313,16	602,3	60,958	0,587	0,0695
194	Chloroform	60,8	313,16	1056,8	107,109	0,587	0,0351
195	Tetrachlorkohlenstoff	61,0	313,16	1286,5	130,368	0,589	0,0281
196	Diäthyläther	61,0	313,16	500,8	50,777	0,589	0,0886
197	Benzol	75,6	313,16	685,8	68,539	0,674	0,0490
198	Benzol	75,4	313,16	692,8	68,739	0,673	0,0490
199a	n-Butan	75,4	313,16	222,1	22,245	0,673	0,32
199b	Äthan	75,4	313,16	160,8	16,062	0,673	1,2
199c	Methan	75,4	313,16	146,8	14,676	0,673	3,3
200a	Propan	75,4	313,16	181,6	18,132	0,673	0,63
200b	i-Butan	75,4	313,16	303,7	20,325	0,673	0,41
201a	2,2-Dimethylbutan	75,3	313,16	324,3	32,343	0,673	0,146
201b	2,2-Dimethylbutan	75,3	313,16	324,9	32,405	0,673	0,0868
202	2,4-Dimethylpentan	75,3	313,16	452,8	44,943	0,673	0,0868
203	n-Hexan	75,2	313,16	414,8	41,758	0,672	0,0967
204	Formaldehyddimethylacetal	75,3	313,16	336,8	33,772	0,673	0,136
205	Acetaldehyddimethylester	75,5	313,16	455,6	45,339	0,674	0,0854
206	Diäthyläther	75,3	313,16	339,3	33,988	0,673	0,134
207	Äthylenglykoldimethyläther	75,3	313,16	656,0	65,387	0,673	0,0523

Tabelle 14/13 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	P ₂	T ₂	t	V _R	x ₁	K ₂
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
208	Äthylglykoldimethyläther	75,3	313,16	654,8	65,274	0,673	0,0524
209a	n-Heptan	75,3	313,16	633,3	63,388	0,673	0,0544
209b	n-Heptan	75,3	313,16	632,3	63,398	0,673	0,0544
210	n-Octan	75,3	313,16	997,2	100,481	0,673	0,0311
211	i-Octan	75,3	313,16	574,3	57,676	0,673	0,0615
212a	Aceton	75,3	313,16	327,3	32,832	0,673	0,142
212b	Aceton	75,3	313,16	327,3	32,835	0,673	0,150
213	Äthylmethylketon	75,2	313,16	466,0	47,134	0,672	0,0811
214	i-Butylmethylketon	75,2	313,16	805,7	82,300	0,672	0,0394
215	Dichlormethan	75,3	313,16	395,7	40,077	0,673	0,103
216	Chloroform	74,9	313,16	606,2	61,548	0,677	0,0569
217	Tetrachlorkohlenstoff	74,9	313,16	710,8	72,167	0,671	0,0465
218	Cyclopentan	74,9	313,16	430,2	43,905	0,671	0,0903
219	Cyclohexan	74,9	313,16	661,8	68,521	0,671	0,0499
220	Cycloheptan	74,8	313,16	1341,5	139,738	0,671	0,0217
221	Essigsäuremethylester	74,7	313,16	343,2	35,477	0,670	0,126
222a	Propionsäuremethylester	74,9	313,16	500,1	51,211	0,671	0,0728
222b	Propionsäuremethylester	74,9	313,16	487,9	49,580	0,671	0,0761
223	Dioxan	74,9	313,16	947,8	96,320	0,671	0,0330
224	Propionsäuremethylester	75,0	313,16	644,7	65,294	0,672	0,0528
225	Toluol	75,0	313,16	1336,5	115,021	0,672	0,0268

Tabelle 14/14 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	P ₂	T ₂	t	V _R	x ₁	K ₂
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
226a	Benzol	75,0	313,16	711,3	72,871	0,672	0,0455
226b	Benzol	75,0	313,16	710,7	70,969	0,672	0,0475
227	Benzol	55,3	313,16	1575,9	163,010	0,546	0,0232
228	Benzol	55,8	313,16	1528,4	156,762	0,549	0,0241
229	Benzol	44,2	313,16	2209,3	221,688	0,449	0,0189
230a	Methan	44,1	313,16	147,2	14,817	0,448	4,1
230b	Äthan	44,1	313,16	166,9	16,780	0,448	1,3
231a	Propan	44,1	313,16	207,1	20,806	0,448	0,567
231b	n-Butan	44,1	313,16	311,3	31,243	0,448	0,226
231c	i-Butan	44,1	313,16	261,9	26,225	0,448	0,318
232a	Methan	43,9	313,16	146,8	14,766	0,445	4,4
232b	Propan	43,9	313,16	206,6	20,778	0,445	0,569
232c	i-Butan	43,9	313,16	260,9	26,247	0,445	0,318
233a	Methan	43,9	313,16	147,7	14,850	0,445	4,0
233b	Propan	43,9	313,16	207,9	20,910	0,445	0,55
233c	i-Butan	43,9	313,16	261,1	26,255	0,445	0,317
234	n-Hexan	44,1	313,16	1091,5	108,830	0,448	0,0413
235	2,2-Dimethylbutan	44,0	313,16	688,8	68,890	0,446	0,0714
236	2,4-Dimethylpentan	44,0	313,16	1314,2	131,424	0,446	0,0334
237a	Aceton	44,0	313,16	717,7	71,853	0,446	0,0677
237b	Aceton	44,0	313,16	719,5	72,115	0,446	0,0674

Versuch	Komponente	p_2	T_2	t	V_R	x_1	K_2
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
238	Dichlormethan	44,0	313,16	859,0	85,978	0,446	0,0544
239	Chloroform	44,1	313,16	1713,2	170,893	0,448	0,0250
240	Diäthylester	44,0	313,16	719,2	71,959	0,446	0,0676
241	Äthylenglykoldimethyläther	44,0	313,16	2530,0	252,677	0,446	0,0164
242	Formaldehyddimethylacetal	44,1	313,16	759,6	75,666	0,448	0,0635
243a	Cyclopentan	44,1	313,16	955,8	94,930	0,448	0,0484
243b	Cyclohexan	44,1	313,16	1451,6	193,838	0,448	0,0218
244a	Essigsäuremethylester	44,1	313,16	806,7	79,910	0,448	0,0595
244b	Essigsäureäthylester	44,1	313,16	1396,0	138,282	0,448	0,0316
245	Benzol	44,4	343,16	1032,5	120,602	0,348	0,0368
246a	Methan	44,4	343,16	127,1	14,833	0,348	4,1
246b	Äthan	44,4	343,16	139,6	16,320	0,348	1,6
247a	Propan	44,4	343,16	162,4	18,968	0,348	0,77
247b	n-Butan	44,4	343,16	214,1	25,050	0,348	0,352
248	i-Butan	44,4	343,16	189,9	22,218	0,348	0,472
249a	n-Hexan	44,4	343,16	545,0	63,704	0,348	0,0789
249b	n-Hexan	44,4	343,16	545,0	63,697	0,348	0,0789
250a	2.2-Dimethylbutan	44,4	343,16	386,0	45,093	0,348	0,126
250b	2.4-Dimethylpentan	44,4	343,16	636,2	74,312	0,348	0,0651
251	Aceton	44,3	343,16	413,1	48,380	0,347	0,114
252	Formaldehyddimethylacetal	44,3	343,16	430,2	50,325	0,347	0,108

Tabelle 14/16 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	p_2	T_2	t	V_R	x_1	K_2
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
253	Äthylenglykoldimethyläther	44,3	343,16	1180,8	138,116	0,347	0,0317
254a	Dichlormethan	44,3	343,16	465,4	53,873	0,347	0,0984
254b	Chloroform	44,3	343,16	814,5	94,283	0,347	0,0489
255a	Cyclopentan	44,3	343,16	509,1	59,065	0,347	0,0871
255b	Cyclohexan	44,3	343,16	923,7	107,160	0,347	0,0422
256	Diäthyläther	44,3	343,16	404,9	46,831	0,347	0,119
257	Essigsäuremethylester	44,3	343,16	447,1	51,757	0,347	0,104
258	Essigsäureäthylester	44,3	343,16	696,9	80,677	0,347	0,0589
259a	Methan	55,6	343,16	121,8	14,813	0,410	3,5
259b	Propan	55,6	343,16	152,4	18,545	0,410	0,70
260	Benzol	55,6	343,16	817,0	99,238	0,410	0,0386
261a	n-Hexan	55,4	343,16	446,3	54,404	0,409	0,0816
261b	n-Heptan	55,4	343,16	717,3	94,010	0,409	0,0413
262	Aceton	55,4	343,16	348,4	42,399	0,409	0,116
263	Aceton	55,4	343,16	347,9	42,379	0,409	0,116
264a	Formaldehyddimethylacetal	55,4	343,16	360,9	43,970	0,409	0,110
264b	Acetaldehyddimethylacetal	55,4	343,16	536,3	65,328	0,409	0,0643
265a	Cyclopentan	55,4	343,16	425,3	51,822	0,409	0,0872
265b	Cyclohexan	55,4	343,16	730,9	89,067	0,409	0,0440
266a	Dichlormethan	55,4	343,16	393,8	48,004	0,409	0,0970
266b	Chloroform	55,4	343,16	660,0	80,421	0,409	0,0497

Tabelle 14/17 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	P ₂	T ₂	t	V _R	x ₁	K ₂
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
267a	Essigsäuremethylester	55,3	343,16	370,5	45,236	0,409	0,106
267b	Essigsäureäthylester	55,3	343,16	547,1	66,791	0,409	0,0627
268	2.2-Dimethylbutan	55,3	343,16	328,9	40,055	0,409	0,127
269	2.4-Dimethylpentan	55,3	343,16	512,4	62,410	0,409	0,0684
270a	Methan	81,1	343,16	111,8	14,577	0,510	3,4
270b	Methan	80,9	343,16	114,3	14,926	0,508	2,2
270c	Methan	80,9	343,16	106,5	14,838	0,508	2,4
271	Methan	80,9	343,16	104,5	14,614	0,508	3,2
272a	Methan	81,3	343,16	100,9	14,563	0,510	3,4
272b	Propan	81,3	343,16	121,6	17,482	0,510	0,658
273	n-Butan	81,4	343,16	144,8	20,849	0,510	0,339
274	Benzol	81,5	343,16	425,1	61,016	0,511	0,0501
275	Aceton	81,5	343,16	215,7	30,993	0,511	0,138
276a	n-Heptan	81,5	343,16	389,7	54,867	0,511	0,0508
276b	n-Octan	81,5	343,16	596,4	85,737	0,511	0,0329
277	i-Octan	81,5	343,16	357,2	51,338	0,511	0,0631
278a	2.2-Dimethylbutan	81,6	343,16	206,4	29,634	0,511	0,150
278b	2.4-Dimethylpentan	81,6	343,16	279,2	40,098	0,511	0,0900
279	Äthylenglykoldimethyläther	81,6	343,16	424,8	60,972	0,511	0,0501
280	Formaldehyddimethylacetal	81,6	343,16	219,0	31,465	0,511	0,134
281	Acetaldehyddimethylacetal	81,6	343,16	292,0	42,071	0,511	0,0837

Tabelle 14/18 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	P ₂	T ₂	t	V _R	x ₁	K ₂
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
282a	Cyclopentan	81,6	343,16	259,1	37,323	0,511	0,100
282b	Cyclohexan	81,6	343,16	390,5	56,249	0,511	0,0557
283	Cycloheptan	81,6	343,16	760,6	109,545	0,511	0,0247
284a	Essigsäuremethylester	81,6	343,16	222,4	32,043	0,511	0,130
284b	Essigsäureäthylester	81,6	343,16	293,6	42,300	0,511	0,0830
285	Dichlormethan	81,6	343,16	243,2	35,039	0,511	0,112
286	Chloroform	81,6	343,16	358,1	51,604	0,511	0,0625
287	Äthylmethylketon	81,6	343,16	303,7	43,744	0,511	0,0790
288	i-Butylmethylketon	81,6	343,16	532,3	76,617	0,511	0,0376
289	n-Hexan	81,6	343,16	255,8	36,810	0,511	0,103
290	i-Butan	81,6	343,16	135,2	19,441	0,511	0,424
291	Benzol	61,9	313,16	1227,3	125,732	0,595	0,0289
292	Benzol	61,9	313,16	1225,1	111,671	0,595	0,0290
293	Methan	32,2	313,16	210,4	14,843	0,318	4,9
294	Äthan	32,2	313,16	241,2	17,019	0,318	1,5
295	Propan	32,2	313,16	305,4	27,512	0,318	0,618
296	n-Butan	32,2	313,16	482,7	34,053	0,318	0,234
297	i-Butan	32,2	313,16	397,2	28,030	0,318	0,334
298	i-Butan	20,7	313,16	203,1	30,089	0,210	0,418
299	n-Butan	20,7	313,16	252,6	37,424	0,210	0,288
300	Propan	20,7	313,16	150,8	22,350	0,210	0,800

Tabelle 14/19 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	P_2	T_2	t	V_R	x_1	K_2
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
301	Äthan	20,7	313,16	116,2	17,225	0,210	2,0
302	Methan	20,7	313,16	101,1	14,991	0,210	6,1
303	Methan	9,3	313,16	137,6	14,775	0,095	15,5
304	Äthan	9,1	313,16	159,5	17,301	0,093	4,1
305	Propan	9,1	313,16	212,2	23,028	0,093	1,55
306	n-Butan	9,1	313,16	376,8	40,855	0,093	0,527
307	i-Butan	9,0	313,16	297,0	32,033	0,092	0,792
308	Hexan	18,3	313,16	1028,8	185,840	0,185	0,0437
309	2.2-Dimethylbutan	18,3	313,16	580,6	104,788	0,185	0,0827
310	Aceton	18,3	313,16	639,1	115,453	0,185	0,0741
311	Dichlormethan	18,3	313,16	729,4	131,684	0,185	0,0639
312	Benzol	18,3	313,16	2314,9	417,862	0,185	0,0196
313	Cyclopentan	18,3	313,16	814,6	147,133	0,185	0,0564
314	Formaldehyddimethylacetal	18,3	313,16	665,7	120,339	0,185	0,0707
315	Acetaldehyddimethylacetal	18,3	313,16	1318,2	238,189	0,185	0,0335
316	Diäthyläther	18,3	313,16	605,7	109,399	0,185	0,0787
317	Aceton	17,9	343,16	352,1	65,395	0,150	0,161
318	Benzol	17,9	343,16	985,7	183,048	0,150	0,0490
319	Äthylmethylketon	17,9	343,16	680,2	127,114	0,150	0,0732
320	n-Hexan	18,0	343,16	479,8	89,448	0,152	0,1094
321	2.4-Dimethylpentan	18,0	343,16	563,5	108,857	0,152	0,0870

Tabelle 14/20 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	P_2	T_2	t	V_R	x_1	K_2
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
322	2.2-Dimethylbutan	18,0	343,16	314,3	58,671	0,152	0,185
323	Äthylenglykoldimethyläther	18,0	343,16	1227,8	229,174	0,152	0,0384
324	Formaldehyddimethylacetal	18,1	343,16	301,1	67,129	0,153	0,155
325	Dichlormethan	18,1	343,16	377,5	70,175	0,153	0,146
326	Chloroform	18,1	343,16	741,9	137,764	0,153	0,0664
327	Cyclopentan	18,1	343,16	416,7	77,336	0,153	0,130
328	Cyclohexan	18,1	343,16	837,5	155,379	0,153	0,058
329	n-Butan	18,1	343,16	151,1	28,029	0,153	0,58
330	Propan	18,1	343,16	106,4	19,764	0,153	1,39
331	i-Butan	18,1	343,16	130,2	24,116	0,153	0,80
332	Äthan	18,1	343,16	89,3	16,588	0,153	3,0
333	Methan	18,1	343,16	80,5	14,960	0,153	7,6
334	Methan	4,2	343,16	193,8	14,339	0,035	71,0
335	Äthan	4,2	343,16	216,7	16,031	0,035	15,1
336	n-Butan	4,2	343,16	386,0	28,556	0,035	2,2

Tabelle 14/21 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	p_2	T_2	t	V_R	x_1	K_2
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
337	Methan	17,4	323,16	83,7	15,003	0,165	7,20
338	n-Butan	17,4	323,16	185,4	33,254	0,165	0,417
339	Propan	17,4	323,16	118,5	21,248	0,165	1,10
340	i-Butan	17,4	323,16	153,1	27,531	0,165	0,59
341	Äthan	17,4	323,16	94,4	16,937	0,165	2,64
342	Aceton	17,4	323,16	545,3	97,742	0,165	0,0964
343	Benzol	17,4	323,16	1727,2	310,229	0,165	0,0273
344	n-Hexan	17,4	323,16	763,3	136,980	0,165	0,0656
345	n-Hexan	36,0	323,16	481,1	97,225	0,340	0,0541
346	Benzol	36,0	323,16	1030,6	209,522	0,340	0,0230
347	Aceton	36,0	323,16	358,9	72,607	0,340	0,0767
348	Methan	36,0	323,16	72,9	14,775	0,340	5,03
349	Äthan	36,0	323,16	81,6	16,528	0,340	1,70
350	Propan	36,0	323,16	98,5	20,011	0,340	0,294
351	n-Butan	36,0	323,16	143,8	29,218	0,340	0,294
352	i-Butan	36,0	323,16	122,4	24,848	0,340	0,411
353	Methan	61,1	323,16	102,3	14,586	0,498	4,16
354	i-Butan	61,1	323,16	151,9	21,654	0,498	0,378
355	Propan	61,1	323,16	130,7	18,624	0,498	0,620
356	n-Butan	61,2	323,16	171,5	24,360	0,499	0,281
357	Äthan	61,2	323,16	113,1	16,066	0,499	1,35

Tabelle 14/22 : Versuchsergebnisse

Versuch	Komponente	p_2	T_2	t	V_R	x_1	K_2
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
358	Benzol	61,2	323,16	794,2	112,776	0,499	0,0297
359	Aceton	61,2	323,16	328,6	46,645	0,499	0,0897
360	n-Hexan	61,2	323,16	410,2	58,226	0,499	0,0663
361	n-Hexan	81,6	323,16	318,8	35,672	0,598	0,103
362	Benzol	81,6	323,16	536,5	59,944	0,598	0,0488
363	Aceton	81,6	323,16	279,6	31,239	0,598	0,130
364	Methan	81,6	323,16	129,9	14,517	0,598	3,53
365	Äthan	81,6	323,16	139,8	15,621	0,598	1,29
366	Propan	81,6	323,16	155,2	17,362	0,598	0,646
367	n-Butan	81,6	323,16	184,4	20,630	0,598	0,333
368	i-Butan	81,6	323,16	170,9	19,122	0,598	0,429
369	Methan	81,5	363,76	97,1	14,744	0,459	2,88
370	i-Butan	81,5	363,76	122,4	18,582	0,459	0,529
371	Propan	81,5	363,76	112,7	17,126	0,459	0,767
372	n-Butan	81,5	363,76	130,0	19,780	0,459	0,422
373	Äthan	81,5	363,76	102,6	15,611	0,459	1,44
374	Benzol	81,5	363,76	338,6	51,396	0,459	0,0663
375	Aceton	81,5	363,76	201,1	30,473	0,459	0,150
376	n-Hexan	81,5	363,76	208,1	31,530	0,459	0,141
377	n-Hexan	61,1	363,76	226,8	42,278	0,386	0,111
378	Benzol	61,1	363,76	375,7	69,842	0,386	0,0563

Tabelle 14/23 : Versuchsergebnisse - 139 -

Versuch	Komponente	P_2	T_2	t	V_R	x_1	K_2
Nr.		bar	K	sec	cm ³		
379	Aceton	61,1	363,76	201,2	37,443	0,386	0,134
380	Methan	61,1	363,76	83,0	15,441	0,386	2,02
381	Äthan	61,1	363,76	89,0	16,570	0,386	1,17
382	Propan	61,6	363,76	98,2	18,274	0,386	0,717
383	n-Butan	61,1	363,76	115,7	21,533	0,386	0,412
384	i-Butan	61,1	363,76	106,9	19,886	0,386	0,525
385	Methan	27,4	363,76	75,2	15,074	0,195	4,99
386	i-Butan	27,4	363,76	106,1	21,265	0,195	0,808
387	Äthan	27,4	363,76	81,4	16,279	0,195	2,49
388	Propan	27,4	363,76	92,1	18,376	0,195	1,33
389	n-Butan	27,4	363,76	117,4	23,404	0,195	0,626
390	Benzol	27,3	363,76	512,0	102,311	0,194	0,0677
391	n-Hexan	27,3	363,76	267,6	53,800	0,194	0,150
392	Aceton	27,3	363,76	229,1	46,133	0,194	0,186

11. Anhang 2

Graphische Darstellungen

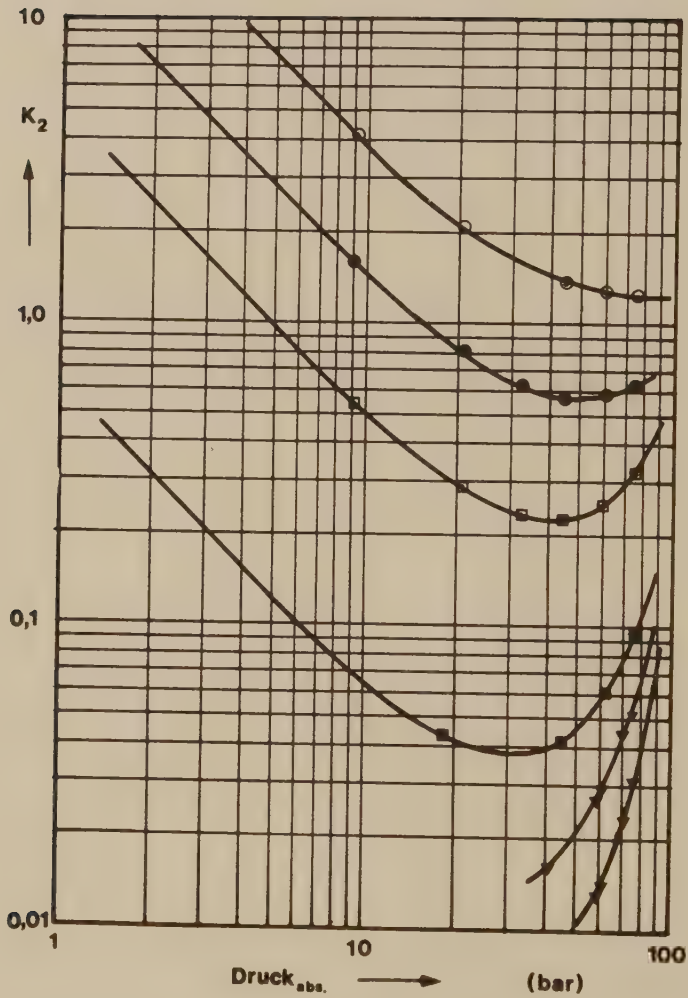


Abb. 19: Die K -Faktoren von n -Kohlenwasserstoffen im System CO_2 / Kw / Ölsäure bei 313 K als Funktion des Druckes

- | | | |
|-----------|------------|-----------|
| ○ Äthan | ● Propan | □ n-Butan |
| ■ n-Hexan | ▼ n-Heptan | ▼ n-Octan |

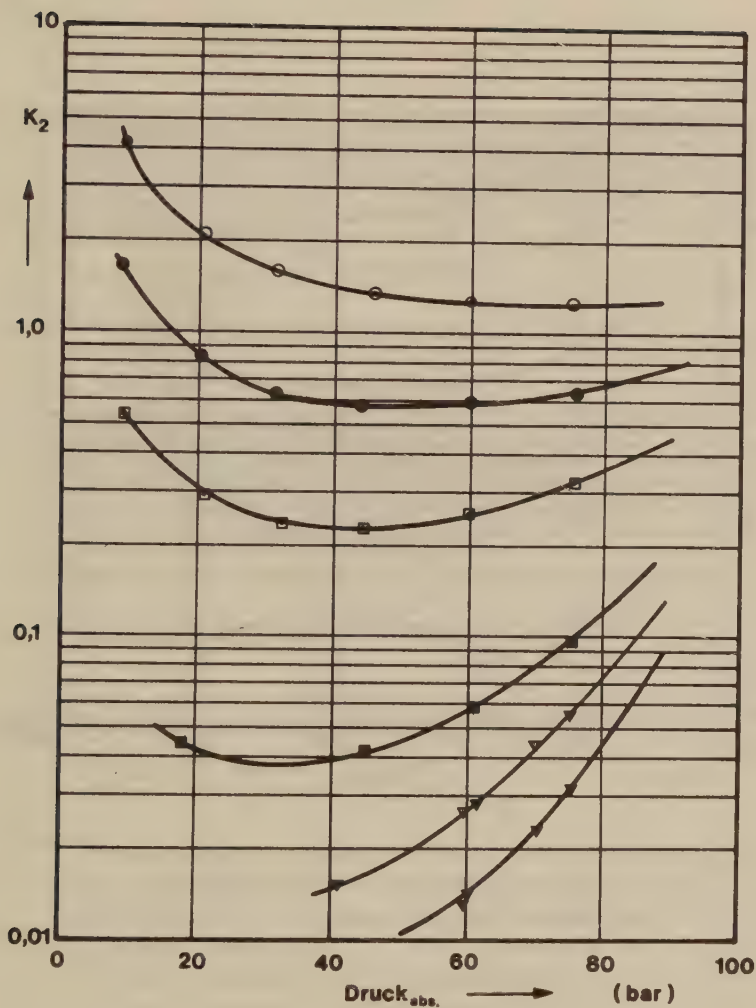


Abb. 20 : Die K-Faktoren von n-Kohlenwasserstoffen im System CO_2 / KW / Ölsäure bei 313 K als Funktion des Druckes

○ Äthan	● Propan	□ n-Butan
■ n-Hexan	▼ n-Heptan	▽ n-Octan

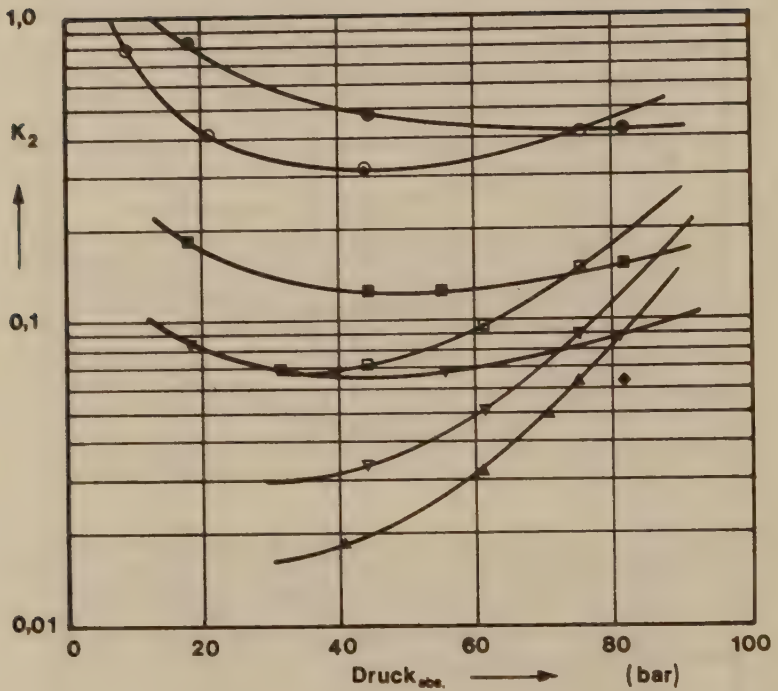


Abb. 21: Die K-Faktoren von verzweigten Kohlenwasserstoffen im System CO_2 / KW /Ölsäure als Funktion des Druckes bei verschiedenen Temperaturen

i-Butan	○ 313 K	● 343 K
2,2-Dimethylbutan	□ 313 K	■ 343 K
2,4-Dimethylpentan	▽ 313 K	▼ 343 K
1-Octan	▲ 313 K	◆ 343 K

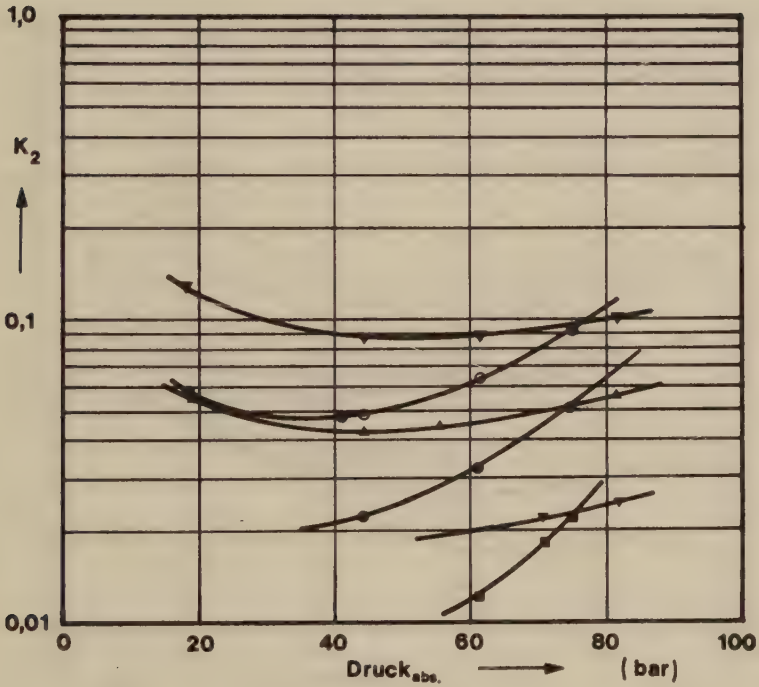


Abb. 22: Die K-Faktoren von gesättigten ringförmigen Kohlenwasserstoffen im System CO₂/KW/Ölsäure als Funktion des Druckes bei verschiedenen Temperaturen

Cyclopentan	○ 313 K	▽ 343 K
Cyclohexan	● 313 K	▲ 343 K
Cycloheptan	■ 313 K	▼ 343 K

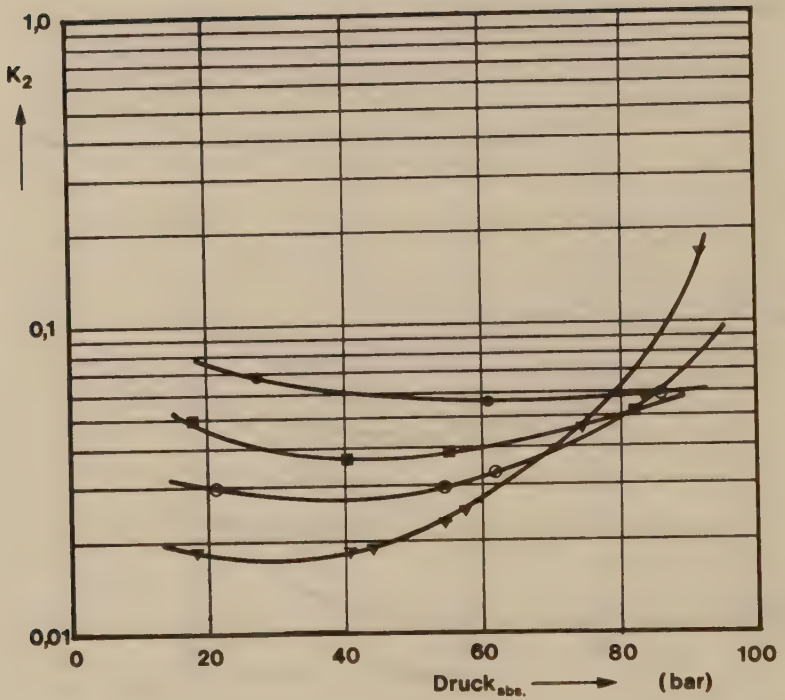


Abb. 23: Der K-Faktor von Benzol im System CO_2 /Benzol/Ölsäure als Funktion des Druckes bei verschiedenen Temperaturen

▽ 313 K; ○ 323 K; ■ 343 K; ● 363 K.

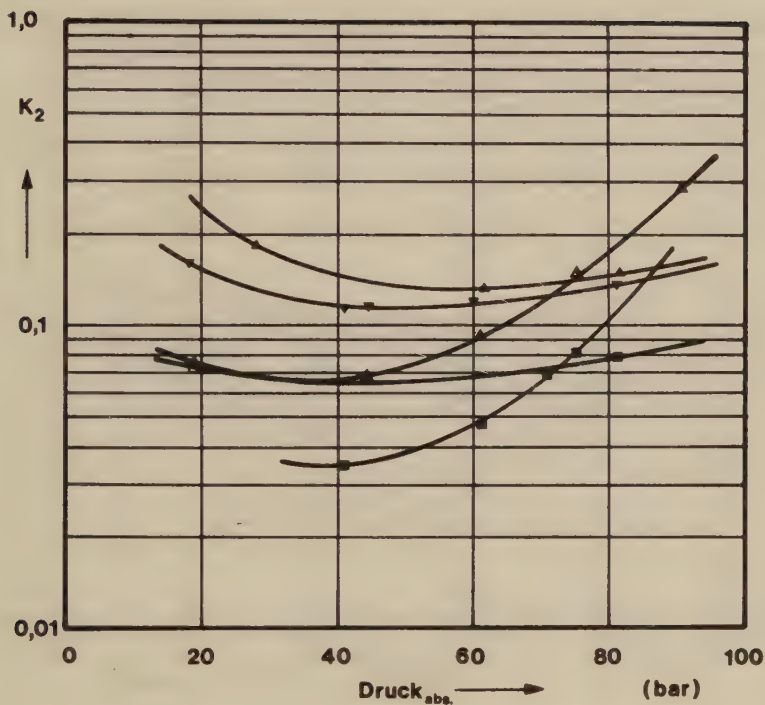


Abb. 24: Die K-Faktoren von Ketonen im System CO₂/Keton/Ölsäure als Funktion des Druckes bei verschiedenen Temperaturen

Aceton	▲ 313 K	▼ 343 K	▲ 363 K
Äthylmethylketon	■ 313 K	□ 343 K	

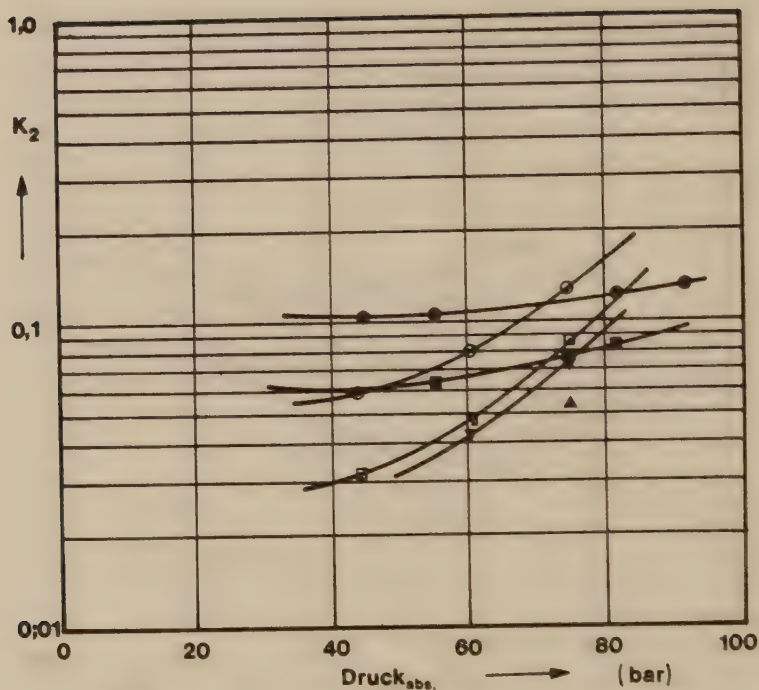


Abb. 25: Die K-Faktoren von Estern im System CO₂/Ester/Ölsäure als Funktion des Druckes bei verschiedenen Temperaturen

Essigsäuremethylester	○ 313 K	● 343 K
Essigsäureäthylester	□ 313 K	■ 343 K
Propionsäuremethylester	▽ 313 K	
Propionsäureäthylester	△ 313 K	

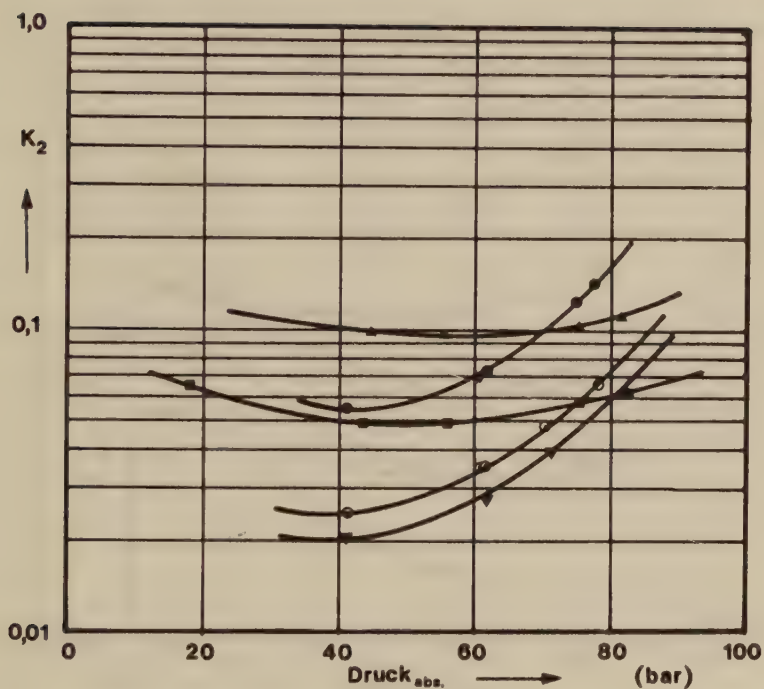


Abb. 26: Die K-Faktoren von Chlorkohlenwasserstoffen im System CO_2 /Chlorkohlenwasserstoff/Ölsäure als Funktion des Druckes bei verschiedenen Temperaturen

Dichlormethan	● 313 K	▲ 343 K
Chloroform	○ 313 K	□ 343 K
Tetrachlorkohlenstoff	▼ 313 K	

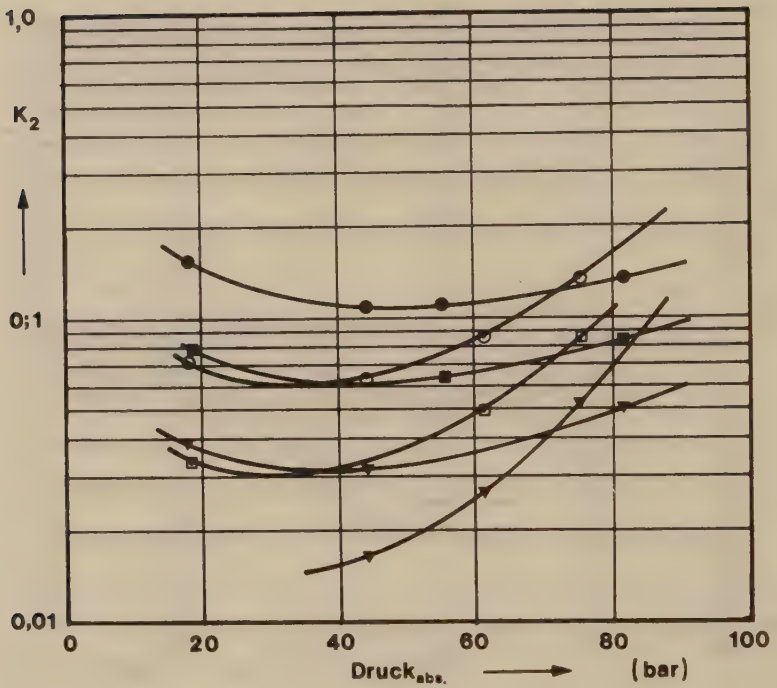


Abb. 27: Die K-Faktoren verschiedener Lösungsmittel im System CO_2 / Lsm./Ölsäure als Funktion des Druckes bei verschiedenen Temperaturen

Formaldehyddimethylacetal	○ 313 K	● 343 K
Acetaldehyddimethylacetal	□ 313 K	■ 343 K
Äthylenglykoldimethyläther	▽ 313 K	▼ 343 K

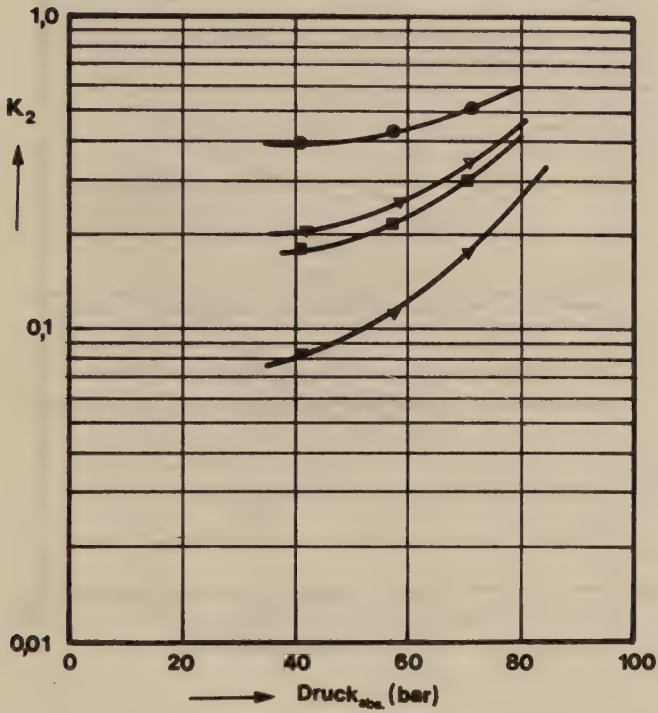


Abb. 28: Die K-Faktoren von Kohlenwasserstoffen im System CO_2 /Kohlenwasserstoff/Stearinsäure bei 313 K als Funktion des Druckes

- | | |
|-----------|-------------------------|
| ● n-Hexan | ■ n-Heptan |
| ▼ n-Octan | ▽ 2,2,4 Trimethylpentan |

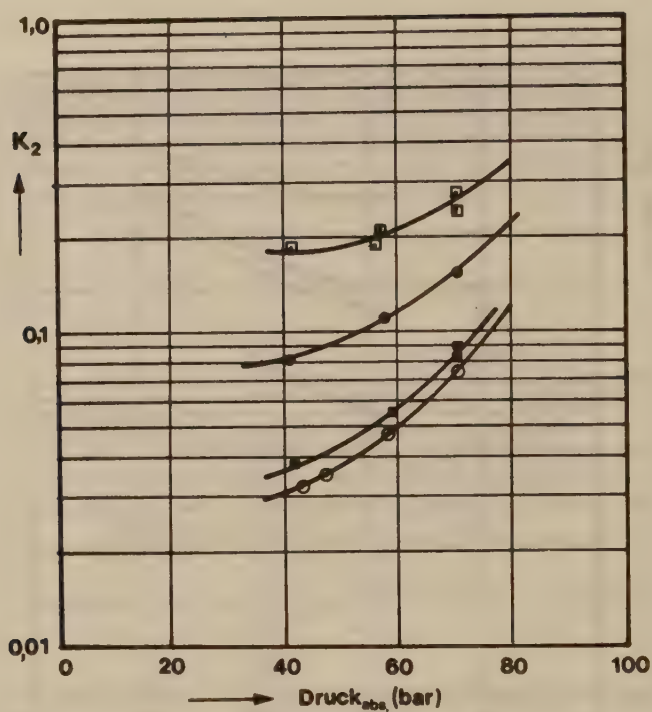


Abb. 29: Die K-Faktoren von Aromaten im System CO_2 /Aromat/Stearinsäure bei 313 K als Funktion des Druckes

□ Benzol

● Toluol

■ m,p Xylol

○ o-Xylol

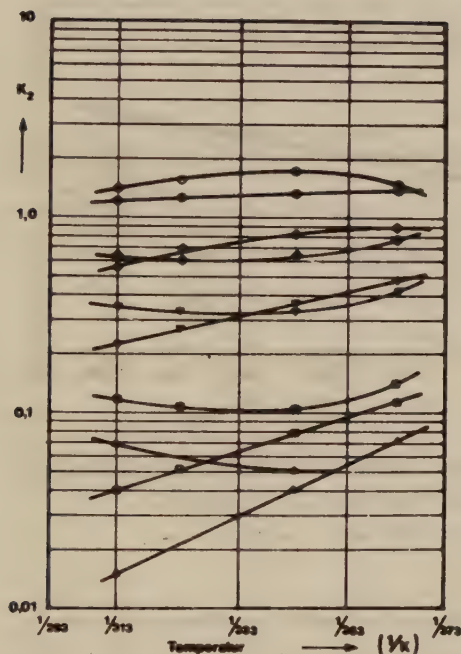


Abb. 30: Die K-Faktoren von n-Kohlenwasserstoffen im System $\text{CO}_2/\text{KW}/\text{Ölsäure}$ als Funktion der Temperatur

Äthan:	○ 40 bar;	● 80 bar
Propan:	◇ 40 bar;	◆ 80 bar
n-Butan:	▽ 40 bar;	▼ 80 bar
n-Hexan:	□ 40 bar;	■ 80 bar
n-Heptan:	△ 40 bar;	▲ 80 bar

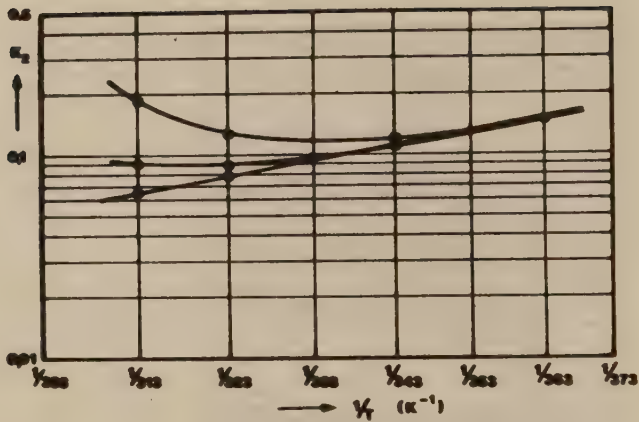


Abb. 31: Der K-Faktor von Aceton im System CO_2 /Aceton/
Öleure als Funktion der Temperatur
● 40 bar; ○ 60 bar; ■ 80 bar

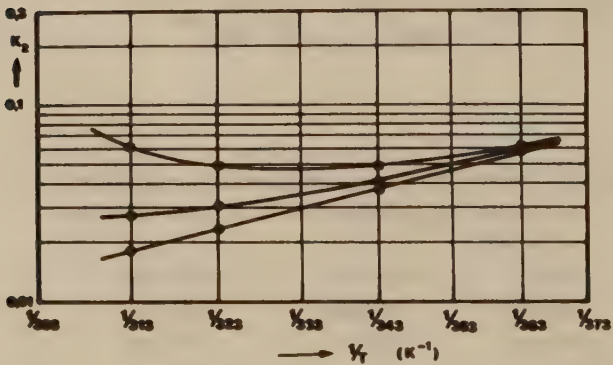


Abb. 32: Der K-Faktor von Benzol im System CO_2 /Benzol/
Öleure als Funktion der Temperatur
● 40 bar; ○ 60 bar; ■ 80 bar

Lebenslauf

Name : Wilfried Jürgen Künzel
geboren am : 6. 9. 1942
in : Stollberg/Sa.
Familienstand : verheiratet
Konfession : evangelisch

Schulen : 1949 - 1952 Volksschule in Stollberg/Sa.
1952 - 1957 Volksschule in Lauingen/Do.
1957 - 1960 Staatliche Mittelschule in
Wertingen
1960 - 1963 Berufsschulen der Stadt
Augsburg

Studium : 1963 - 1966 Studium des Chemieingenieur-
wesens am Ohm-Polytechnikum
in Nürnberg, 1966 Ing.(grad)
1966 - 1967 Lehrgang für Radiochemie am
Ohm-Polytechnikum in Nürnberg
1969 - 1974 Studium des Chemieingenieur-
wesens an der Universität
Erlangen-Nürnberg
1974 Diplomingenieur

Berufsl. Tätigkeit : 1960 - 1963 Chemielaborantenlehre bei den
Siemens-Planawerken in
Meitingen bei Augsburg
1967 - 1969 Tätigkeit als Chemieingenieur
bei der BASF Ludwigshafen
1969 - 1974 Wissenschaftlicher Angestellter
am Institut für Technische
Chemie der Universität Erlangen
seit März 1974 Wissenschaftlicher Assistent
am Institut für Technische
Chemie der Universität Erlangen

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990